

明 細 書

積層型圧電素子

技術分野

- [0001] 本発明は、積層型圧電素子に関し、例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子、ならびに燃焼圧センサ、ノックセンサ、加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランス、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子に用いられる積層型圧電素子に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来より、積層型圧電素子としては、圧電体と電極を交互に積層した積層型圧電アクチュエータが知られている。積層型圧電アクチュエータは、同時焼成タイプと、圧電磁器と内部電極板を交互に積層したスタックタイプの2種類に分類されており、低電圧化、製造コスト低減の面から考慮すると、薄層化に対して有利であることと、耐久性に対して有利であることから、同時焼成タイプの積層型圧電アクチュエータが優位性を示しつつある。
- [0003] 図9は、従来の積層型電子部品として代表的な積層コンデンサを示すもので、誘電体21と内部電極22が交互に積層されている。内部電極22は誘電体21主面全体には形成されておらず、いわゆる部分電極構造となっている。この部分電極構造の内部電極22を左右互い違いに積層することで、積層型電子部品の側面に形成された外部電極23に内部電極22を一層おきに交互に接続することができる(例えば、特許文献1参照)。
- [0004] 図8Aは、従来の積層型圧電素子を示すもので、圧電体1と内部電極2が交互に積層されているが、図8Bに示すように、内部電極12は圧電体11の主面全体には形成されておらず、いわゆる部分電極構造となっている。この部分電極構造の内部電極12を左右互い違いに積層することで、積層型電子部品の側面に形成された外部電極4に内部電極2を一層おきに交互に接続することができる。積層型圧電素子の基本

構造は、図9の積層コンデンサと同じであり、セラミックグリーンシートに内部電極ペーストを所定の電極構造となるパターンで印刷し、この内部電極ペーストが付されたグリーンシートを複数積層し、これを焼成して積層体を作製していた（例えば、特許文献2参照）。

[0005] このような積層型圧電素子は、圧電体11と内部電極12が交互に積層されて柱状積層体13が形成され、その積層方向における両端面には不活性層14が積層されている。内部電極12は、その一方の端部が左右交互に外部電極14と左右各々一層起きに導通するように形成されている。積層型圧電アクチュエータとして使用する場合には、外部電極14にさらにリード線が半田により固定される。

[0006] また、内部電極としては、銀とパラジウムの合金が用いられ、特に、圧電体と内部電極を同時焼成するために、内部電極の金属組成は、銀70重量%、パラジウム30重量%にして用いていた（例えば、特許文献3参照）。

これは、銀70重量%、パラジウム30重量%の組成において、固相線1150℃、液相線1220℃であることと、 PbZrO_3 - PbTiO_3 からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とした圧電体の最適焼結温度が1200℃近傍であったからである。

このように、銀100%の金属組成からなる内部電極ではなく、パラジウムを含む銀・パラジウム合金含有の金属組成からなる内部電極を用いるのは、パラジウムを含まない銀100%組成では、一対の対向する電極間に電位差を与えた場合、その一対の電極のうちの正極から負極へ電極中の銀が素子表面を伝わって移動するという、いわゆるシルバー・マイグレーション現象が生じるからである。この現象は、高温、高湿の雰囲気中で、特に著しく発生する。

[0007] ところで、近年においては、小型の圧電アクチュエータで大きな圧力下において大きな変位量を確保するため、より高い電界を印加し、長時間連続駆動させることが行われている。

特許文献1:実開昭60-99522号公報

特許文献2:特開昭61-133715号公報

特許文献3:実開平1-130568号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、圧電体は使用する環境温度により変位量が増加する温度依存性を有していることから、素子温度が上昇することで、圧電アクチュエータ変位量が増加する問題があった。また、変位量が増加中に増加することで電圧制御する電源に対する負荷変動が生じ、電源に負担をかける問題が生じていた。さらには、変位量の変化率が大きいと、変位量自体が急激に劣化するだけでなく、素子温度上昇が放熱量を上回ると熱暴走現象が生じて素子が破壊する問題があった。

そこで、内部電極を比抵抗の低い組成とするために銀の組成比を多くする試みも行われていたが、緻密な電極構造にすることができずに、電極抵抗値が逆に高抵抗になる問題があった。

即ち、従来、積層型圧電素子に用いられてきた銀70重量%、パラジウム30重量%の組成ではパラジウムの1.5倍の高抵抗な特性になるのである。しかも、内部電極の焼結密度が低くなれば、さらに高抵抗の電極になるのである。

また、このような積層型圧電素子では、圧電アクチュエータとして駆動させると、所望の変位量が次第に変化して、装置が誤作動する問題を生じていたことから、長期間連続運転における素子変化量の抑制と耐久性向上が求められていた。

[0009] そこで、本発明は、高電圧、高圧力下で圧電アクチュエータを長期間連続駆動させた場合でも、変位量が増加することがなく、耐久性に優れた積層型圧電素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の積層型圧電素子は、圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は前記第1の側面で前記外部電極に接続され、他方の内部電極は前記第2の側面で前記外部電極に接続された積層型圧電素子において、

前記内部電極中の金属組成物が周期律表VIII族金属およびIb族金属を主成分としており、

そのVIII族金属およびIb族金属の含有量は、前記VIII族金属の含有量をM1(重

量%)、Ib族金属の含有量をM2(重量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足するように設定されたことを特徴とする。

[0011] 以上のように構成された本発明に係る積層型圧電素子では、内部電極の比抵抗を小さくできることから、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することで、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。また同時に、連続駆動させても、シルバー・マイグレーション現象が生じることなく、高温、高湿の雰囲気中でも、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

[0012] また、素子温度の上昇を抑制することで、所望の変位量が実質的に変化しないために、装置が誤作動することなく、さらには熱暴走のない耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

[0013] また、本発明の積層型圧電素子は、VIII族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることが好ましい。

これにより、内部電極の原料を、合金原料、混合粉原料のいずれも使用することができるとともに、内部電極の比抵抗を小さくできることから、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することで、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができ、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

[0014] また、本発明の積層型圧電素子において、前記VIII族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることが好ましい。このようにすると、耐熱性が優れた電極を形成できるとともに、内部電極の比抵抗を小さくできることから、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することで、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

同時に、このような積層型圧電素子では、駆動時の変位にて生じる応力を緩和する

ことができるとともに、耐熱性および耐酸化性ならびに熱伝導性が優れた電極を形成できるとともに、内部電極の比抵抗を小さくできることから、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することで、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

[0015] また、本発明の積層型圧電素子では、前記Ib族金属がCuであることがさらに好ましい。このようにすると、熱伝導特性が優れた電極を形成できるとともに、内部電極の比抵抗を小さくできることから、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することで、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

[0016] また、本発明の積層型圧電素子では、前記内部電極の抵抗が、前記内部電極中の金属組成物成分が全て銀からなるとしたときの素子抵抗 ρ_{Ag} より大きく、金属組成物成分が全てパラジウムからなるとしたときの素子抵抗 ρ_{Pd} より小さいことが好ましい。

このように構成された積層型圧電素子では、耐熱性が優れた電極を形成できるとともに、内部電極の比抵抗を小さくできることから、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することで、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

[0017] また、本発明の積層型圧電素子は、圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は前記第1の側面で前記外部電極に接続され、他方の内部電極は前記第2の側面で前記外部電極に接続された積層型圧電素子において、前記内部電極の抵抗が、前記内部電極中の金属組成物成分が全て銀からなるとしたときの素子抵抗 ρ_{Ag} より大きく、金属組成物成分が全てパラジウムからなるとしたときの素子抵抗 ρ_{Pd} より小さいことを特徴とするものである。

このように構成された積層型圧電素子では、耐熱性が優れた電極を形成できるとと

もに、内部電極の比抵抗を小さくできることから、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することで、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

[0018] また、本発明の積層型圧電素子では、前記内部電極を構成する金属組成物成分からなる結晶粒子の最大径が $1\mu\text{m}$ 以上であるものが金属組成物の80体積%以上存在することが好ましい。これにより、このような積層型圧電素子では、内部電極の比抵抗を小さくできることから、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することで、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

[0019] また、本発明の積層型圧電素子では、前記内部電極中に金属組成物とともに無機組成物が添加されていてもよい。このように、内部電極中に無機組成物が添加された積層型圧電素子では、内部電極と圧電体を強固に結合することができるとともに、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することで、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

[0020] また、前記無機組成物が $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分としていることが好ましい。このようにすると、内部電極と圧電体をより強固に結合することができるとともに、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することで、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

[0021] また、本発明の積層型圧電素子では、前記圧電体はペロブスカイト型酸化物を主成分としていることが好ましい。このようにすると、圧電体と内部電極を同時焼成することができるとともに、内部電極の比抵抗を小さくできることから、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することで、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高

信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

- [0022] また、前記圧電体が $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分としていることが好ましい。このような積層型圧電素子では、変位量を大きくできるとともに、内部電極の比抵抗を小さくできることから、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することで、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。
- [0023] また、前記積層体の焼成温度は900℃以上1000℃以下であることが好ましい。これにより、圧電体と電極とを強固に結合することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。
- [0024] また、前記内部電極中の組成のずれが焼成前後で5%以下であることを特徴とする。これにより、電極が硬くなることを抑制することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。
- [0025] 本発明の積層型圧電素子において、前記外部電極が銀を主成分とする導電材とガラスからなり、前記内部電極における、導電材全体に対する銀重量比率をX(%)とし、前記外部電極における、導電材とガラスの総重量に対する銀の重量比率をY(%)としたとき、 $X \geq 85$ でかつ $0.9 \leq X/Y \leq 1.1$ を満足するように、前記内部電極と前記外部電極の銀比率が設定されていることが好ましい。このような銀比率に設定すると、高価なパラジウムの使用量を抑制できるため、低コストで積層型圧電素子を製造することが可能になる。
- [0026] また、前記内部電極を構成する導電材中の銀の重量比率と、前記外部電極中の銀の重量比率がほぼ等しくなるため、前記外部電極を前記積層体に焼き付ける際に、前記外部電極中の銀と前記内部電極中の銀の相互拡散が促進され、前記内部電極と前記外部電極の強固な接合が可能になり、高電界、高圧力下で長時間連続駆動させる場合においても、前記外部電極と前記内部電極を断線することがなく、優れた耐久性が得られる。
- [0027] また、本発明の積層型圧電素子において、前記内部電極は圧電材を含み、前記内部電極における前記圧電材を含む総重量に対する銀重量比率をZ(%)とするとき

、 $0.7 \leq Z/Y \leq 1.0$ を満たすことが好ましい。

このように、前記内部電極が圧電材を含むと、前記内部電極中の導電材が焼成時に圧電体と焼結して前記内部電極と前記圧電体との接合強度が向上するので、前記積層体の耐久性が向上する。また、銀重量比率 $Z(\%)$ が $0.7 \leq Z/Y \leq 1.0$ を満たしているため、前記内部電極中の銀重量比率と前記外部電極中の銀重量比率がほぼ等しくなり、前記外部電極を焼き付けた際に、前記外部電極中の銀と前記内部電極中の銀の相互拡散が促進され、前記内部電極と前記外部電極の強固な接合が可能になる。これにより、高速で駆動させる場合においても、前記外部電極と前記内部電極との接点部の断線などを防ぐことができる。

[0028] また、本発明の積層型圧電素子では、前記外部電極が3次元網目構造をなす多孔質導電体からなることが好ましい。この3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる前記外部電極は、柔軟性を有しているので、駆動時に積層方向へ伸縮した場合においても、前記外部電極が前記積層体の伸縮に対応して追従することが可能になり、前記外部電極の断線や前記外部電極と前記内部電極の接点不良などを防ぐことができる。

[0029] また、本発明の積層型圧電素子において、前記外部電極の空隙率が30～70体積％であることが好ましい。このように、前記外部電極の空隙率が30～70体積％であれば、駆動時の伸縮によって生じる応力を吸収することができるため、前記外部電極の破損を防ぐことができる。

[0030] また、本発明の積層型圧電素子は、前記外部電極に用いるガラスの軟化点(℃)が、前記内部電極を構成する導電材の融点(℃)の $4/5$ 以下であることを特徴とする。ガラスの軟化点(℃)が、内部電極を構成する導電材の融点(℃)の $4/5$ 以下であれば、前記外部電極の焼き付けを前記内部電極を構成する導電材の融点よりも十分低温度で、且つ前記ガラスの軟化点より高温度で行うことができる。これにより、前記内部電極及び前記外部電極の導電材の凝集を防ぐとともに、前記内部電極中の導電材と前記外部電極の導電材との十分な拡散接合を可能にし、軟化したガラスによって強い接合強度を有することができる。

[0031] また、本発明の積層型圧電素子は、前記外部電極を構成するガラスが非晶質であ

ることが好ましい。前記外部電極を構成するガラスが非晶質であれば、結晶質よりもヤング率を低くすることができるため、前記外部電極に生じるクラックなどを抑制することができる。

[0032] また、本発明の積層型圧電素子は、前記外部電極の厚みが前記積層体を構成する前記圧電体の厚みよりも薄いことが好ましい。このように、前記外部電極を薄くすると、硬度が小さくなり、前記積層体が駆動時に伸縮する際に、前記外部電極と前記内部電極の接合部における負荷を小さくできるため、前記接合部の接点不良を抑制することができる。

[0033] 本発明の積層型圧電素子では、前記内部電極が銀を主成分としパラジウム若しくは白金の少なくとも1種含む導電材からなり、また前記外部電極が銀を主成分とする導電材とガラス成分からなり、外部電極との接続部近傍の内部電極導電材の銀比率が、積層体内部の内部電極導電材の銀比率に比べて大きいことが好ましい。

[0034] このように構成すると、内部電極の導電材と外部電極の導電材との接続が、確実強固なものとなり、高電界で連続駆動させた場合においても外部電極と内部電極の接続部が剥離したりするといった問題が生じるのを防ぐことができる。

即ち、銀を主成分とする外部電極導電材との接合を強固なものとするために、外部電極との接続部近傍で、内部電極導電材の銀比率を積層体内部の銀比率よりも大きくすることにより、外部電極導電材の主成分である銀と、内部電極導電材中の銀の濃度を近くすることができるため、銀の相互拡散により、外部電極と内部電極の接合が確実なものとなる。

[0035] つまり、外部電極との接続部近傍の内部電極を構成する導電材中の銀の濃度と外部電極中の銀の濃度がほぼ等しくなるため、前記外部電極を前記積層体に焼き付ける際に、前記外部電極中の銀と前記内部電極中の銀の相互拡散が促進され、前記内部電極と前記外部電極の強固な接合が可能になり、高電界、高圧力下で長時間連続駆動させる場合においても、前記外部電極と前記内部電極を断線することなく、優れた耐久性を有することができる。

[0036] また、本発明の積層型圧電素子では、外部電極に近づくに従い、内部電極導電材中の銀の比率が次第に大きくなることが好ましい。このようにすると、外部電極に近づ

くに従い、連続的に銀の濃度勾配が形成されるため、安定した内部電極および内部電極と外部電極の接合を実現できる。

[0037] また、本発明の積層型圧電素子では、内部電極導電材中の銀比率が85重量%以上であることが好ましい。内部電極導電材中の銀比率を85重量%以上とすると、内部電極中の銀の濃度を高くすることができ、銀の拡散接合による外部電極との接続を確実なものにすることができる。なお、内部電極導電材中の銀比率とは、内部電極の銀比率が変化しない積層体内部での銀比率を指す。

[0038] また、本発明の積層型圧電素子では、外部電極中のガラス成分が実質的に外部電極の厚みの積層体表層側の80%以下に存在していることが好ましい。このようにすると、外部電極の大気にあふれる表層部には実質的に銀を主成分とする導電材しか存在せず、リード線を前記外部電極に半田にて接続固定する際においても、半田濡れ性の良好な外部電極表面を提供することができる。

[0039] また、本発明の積層型圧電素子では、外部電極中のガラス成分に酸化鉛もしくは酸化ビスマスを含むことが好ましい。外部電極中のガラス成分に酸化鉛もしくは酸化ビスマスを含むことにより、外部電極と圧電体との接合を強固なものとすることができる。

[0040] 本発明に係る積層型圧電素子では、前記外部電極と前記内部電極との接合部において、前記内部電極の導電材成分が前記外部電極に拡散してネック部を形成していることが好ましい。このように、ネック部が形成されると、大電流を流して高速に駆動させる場合においても、前記内部電極と前記外部電極との接点部のスパークや断線などを防ぐことができる。

[0041] また、本発明の積層型圧電素子は、前記外部電極の圧電体側表層部にガラスリッチ層が形成されていることを特徴とする。このようなガラスリッチ層が形成されていると、前記外部電極中のガラス成分を前記圧電体との接合界面に多く存在させることを可能にするため、前記外部電極と前記積層体との接合強度を向上することができる。

さらに、本発明に係る積層型圧電素子において、前記内部電極は空隙を含み、前記内部電極の断面における全断面積に対する空隙の占める面積比が5〜70%であることが好ましい。このようにすると、圧電体が電界によって変形する際の内部電極に

よる拘束力を弱くでき、圧電体の変位量を大きくできる。また、空隙により内部電極に加わる応力が緩和され、素子の耐久性が向上するという利点がある。さらに、素子内における熱伝導は内部電極が支配的であるが、内部電極に空隙があると、素子外部の急激な温度変化による素子内部の温度変化が緩和されるので、熱衝撃に強い素子が得られる。

[0042] また、本発明に係る積層型圧電素子では、前記第1の側面において、前記他方の内部電極の端部と前記外部電極との間に溝を形成してその溝に絶縁体を設けて他方の内部電極と前記外部電極とを絶縁し、前記第2の側面において、前記一方の内部電極の端部と前記外部電極との間に溝を形成してその溝に絶縁体を設けることにより、一方の内部電極と前記外部電極とを絶縁するようにしてもよい。これにより、前記内部電極と前記外部電極を一層置きに絶縁することができる。この場合、前記絶縁体は前記圧電体よりもヤング率が低いことが好ましい。このように構成された積層型圧電素子では、駆動中の変位によって生じる応力を緩和することができることから、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することで、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。またさらに、前記積層体の駆動時における伸縮に対して、凹溝内の前記絶縁体が追従して変形することができるため、溝近傍におけるクラック等の発生を防止できる。

[0043] また、本発明の積層型圧電素子は、前記外部電極の外面に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設された導電性接着剤からなる導電性補助部材を備えていてもよい。

このように、前記外部電極の外面に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設された導電性接着剤からなる導電性補助部材を設けることにより、前記積層体を大電流で高速駆動させる場合においても、前記大電流を導電性補助部材に流すことができるため、前記外部電極の局所発熱による断線を防ぐことができ、耐久性を大幅に向上させることができる。

さらに、前記導電性接着剤には、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設されていることにより、前記積層体の駆動時における伸縮によって生じる導電性接着

剤のクラックなどを防ぐことができる。

[0044] また、本発明の積層型圧電素子は、前記導電性接着剤が導電性粒子を分散させたポリイミド樹脂からなることが好ましい。前記導電性接着剤が導電性粒子を分散させたポリイミド樹脂からなると、前記積層体を高温で駆動する際においても、前記導電性接着剤が高い接着強度を維持することができる。

[0045] また、本発明の積層型圧電素子は、前記導電性接着剤中の前記導電性粒子が銀粉末であることが好ましい。前記導電性接着剤中の前記導電性粒子が銀粉末であれば、前記導電性接着剤の抵抗値を低くすることができるため、前記積層体を大電流で駆動する場合においても、局所発熱を防ぐことができる。

発明の効果

[0046] 以上のように本発明によれば、高電圧、高圧力下で圧電アクチュエータを長期間連続駆動させた場合でも、変位量が変化することがなく、耐久性に優れた積層型圧電素子を提供でき、例えば、耐久性の優れた噴射装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0047] [図1A]本発明に係る実施の形態1〜3の積層型圧電素子の斜視図である。

[図1B]図1AのA-A'線についての縦断面図である。

[図2A]図1Bの一部を拡大して示す断面図である。

[図2B]図2Aの一部を拡大して示す断面図である。

[図2C]図2Bと同じ部分の断面写真である。

[図3A]本発明の積層型圧電素子の製造方法において、側面に溝を形成した後の断面図である。

[図3B]本発明の積層型圧電素子の製造方法において、側面に導電性ペースト21を形成した後の断面図である。

[図3C]本発明の積層型圧電素子の製造方法において、側面に外部電極4を形成した後の断面図である。

[図4A]外部電極の外面に導電性補助部材を形成した本発明に係る積層型圧電素子を示す斜視図である。

[図4B]図4Bの断面図である。

[図4C]図4Bの一部を拡大して示す断面図である。

[図5]本発明に係る実施の形態4の噴射装置の構成を示す断面図である。

[図6]従来の積層型圧電アクチュエータの断面図である。

[図7]本発明の実施例4における内部電極導電材中の銀比率を示すグラフである。

[図8A]従来の積層型圧電素子の構成を示す斜視図である。

[図8B]図8Aの積層型圧電素子の一部を分解して示す分解斜視図である。

[図9]従来の積層型電子部品として代表的な積層コンデンサの構成を示す斜視図である。

符号の説明

- [0048] 1・・・圧電体
2・・・内部電極
3・・・絶縁体
4・・・外部電極
4b・・・ネック部
6・・・リード線
10・・・積層体
31・・・収納容器
33・・・噴射孔
35・・・バルブ
43・・・圧電アクチュエータ

発明を実施するための最良の形態

- [0049] 以下、図面を参照しながら、本発明に係る実施の形態の積層型圧電素子について詳細に説明する。

- [0050] 実施の形態1.

図1Aは、本発明に係る実施の形態1の積層型圧電素子(積層型圧電アクチュエータ)の斜視図であり、図1Bは、図1AにおけるA-A'線に沿った縦断面図である。

- [0051] 本実施の形態1の積層型圧電アクチュエータは、図1A, Bに示すように、複数の圧電体1と複数の内部電極2とを交互に積層してなる四角柱状の積層体10と、その側

面に内部電極2と一層おきに接続されるように形成された外部電極4とによって構成されている。具体的には、内部電極2の端部を、外部電極4が形成される側面において一層おきに絶縁体3で被覆し、絶縁体3で被覆していない内部電極2の端部と外部電極4が導通するように構成している。また、外部電極4は、銀を主成分とする導電材とガラスからなる3次元網目構造を有する多孔質導電体とすることが好ましい。尚、積層体10において、符号9を付して示す部分は内部電極が形成されていない不活性層である。

- [0052] 圧電体1の間には内部電極2が配されているが、この内部電極2は銀-パラジウム等の金属材料で形成されており、各圧電体1に所定の電圧を印加するための電極であり、印可された電圧に応じた逆圧電効果による変位を圧電体1に起こさせる。
- [0053] また、積層体10の側面に一層おきに深さ30〜500 μm 、積層方向の幅30〜200 μm の溝が形成されており、この溝内に、圧電体1よりもヤング率の低いガラス、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、シリコーンゴム等が充填されて絶縁体3が形成されている。この絶縁体3は、積層体10との接合を強固とするために、積層体10の変位に対して追従する弾性率が低い材料、特にシリコーンゴム等からなることが好適である。
- [0054] 積層体10の対向する2つの側面にはそれぞれ外部電極4が接合されており、該外部電極4には、積層された内部電極2が一層おきに電氣的に接続されている。この外部電極4は、接続されている各内部電極2に圧電体1を逆圧電効果により変位させるに必要な電圧を共通に供給する作用をなす。
- [0055] さらに、外部電極4にはリード線6が半田により接続固定されている。このリード線6は外部電極4を外部の電圧供給部に接続する作用をなす。
- [0056] 従来、積層型圧電アクチュエータにおいて、連続駆動中の素子変位量が温度変化の影響を受けないようにするためには、連続駆動中の素子温度を一定に保つ方法や、素子温度に応じて駆動電圧を細かく制御する方法が採用されていた。具体的には、素子温度をモニターしながら駆動電圧を制御したり、素子周辺温度の変化を抑えるために、放熱を積極的に行うヒートシンクを取り付けた構造などが用いられる。これに対して、本実施の形態1においては、駆動により発生する素子自身の発熱を抑制さ

せることを目的として、素子抵抗が小さくなるように構成している。

ここで、素子抵抗とは、外部電極間で測定される積層型圧電素子の抵抗であり、主として、圧電体、内部電極、外部電極及びそれらの境界における界面抵抗のうち最も抵抗の高い部分により支配される。尚、界面抵抗とは、圧電体の粒界部分に生じる電子準位と内部電極の仕事関数との差によって生じるエネルギー障壁による抵抗成分であり(半導体のショットキーバリアと同様なもの)、圧電体の抵抗成分より高い抵抗値となる。

また、素子抵抗は、LCRメーターやインピーダンスアナライザー等により測定できる。

[0057] 本実施の形態1では、素子抵抗を小さくするために、内部電極の比抵抗値を小さくし、さらに電極材料として熱伝導特性の優れた材料を用いることにより、素子の温度上昇を抑えている。

すなわち、内部電極の比抵抗値を小さくして内部電極の抵抗に起因した発熱を抑え、かつ素子内部で発生した熱を素子の外側にすみやかに(効果的に)伝達するために内部電極を熱伝導特性の優れた材料としている。

また、内部電極自体ができるだけ素子の外表面近くに達していることが好ましい。また、さらには、圧電体材料自体の持つ変位量の温度特性が、使用温度に関係なく一定であることが望ましいので、連続駆動中の素子温度変化に対して変位量が小さい圧電体材料が好ましい。

また、素子抵抗を小さくするためには、界面抵抗を小さくすることが効果的であり、その方法としてエネルギー障壁の形成を抑えるために内部電極の材料を圧電体に拡散させる方法がある。この点からいうと、Pdに比較して、Agの方が拡散しやすいのでエネルギー障壁が低くなり界面抵抗を小さくできる。

[0058] また、内部電極の抵抗値を小さくし、かつ熱伝導性をよくするには、電極材料として比抵抗の小さい材料を用いるとともに、緻密な電極構造にすることが効果的である。

このような点を考慮して、本実施の形態1の積層型圧電素子では、内部電極2中の金属組成物を、VIII族金属とIb族金属を主成分としている。また、VIII族金属とIb族金属を主成分とする金属組成物は耐熱性に優れていることから、圧電体1と内部電

極2を同時焼成することができる。

- [0059] そして、本実施の形態1ではさらに、前記VIII族金属の含有量をM1(重量%)、Ib族金属の含有量をM2(重量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足するように組成比を設定している。

本実施の形態1において、内部電極金属成分の主成分の組成比を上記範囲に限定したのは、次の理由による。即ち、VIII族金属が15重量%を超えると、内部電極2の比抵抗が大きくなり、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極2が発熱する場合があるからである。また、内部電極2中のIb族金属の圧電体1へのマイグレーションを抑制するために、VIII族金属が0.001重量%以上15重量%以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、0.1重量%以上10重量%以下が好ましい。また、熱伝導に優れ、より高い耐久性を必要とする場合は0.5重量%以上9.5重量%以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は2重量%以上8重量%以下がさらに好ましい。

- [0060] ここで、Ib族金属が85重量%未満になると、内部電極2の比抵抗が大きくなり、積層型圧電素子を連続駆動させた場合、内部電極2が発熱する場合がある。また、内部電極2中のIb族金属の圧電体1へのマイグレーションを抑制するために、Ib族金属の割合を85重量%以上99.999重量%以下とすることが好ましい。また、積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、90重量%以上99.9重量%以下が好ましい。また、より高い耐久性を必要とする場合は90.5重量%以上99.5重量%以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は92重量%以上98重量%以下がさらに好ましい。

- [0061] これら、内部電極2中の金属成分の重量%を示すM1、M2はEPMA (Electron Probe Micro Analysis) 法等の分析方法で特定できる。

また、本発明の内部電極2中の金属成分は、VIII族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることが好ましい。これは、近年における合金粉末合成技術において量産性に優れた金属組成であるからである。

- [0062] また、本実施の形態1の内部電極2中の金属成分は、VIII族金属がPt、Pdのうち

少なくとも1種以上であり、Ib族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることが、より好ましい。これにより、耐熱性が優れた電極を形成できるとともに、内部電極2の比抵抗を小さくできることから、連続駆動させても、内部電極2部の発熱を抑制することができるからである。

また、本実施の形態1の内部電極2中の金属成分として、Ib族金属がCuであることが、より好ましい。

このような材料で内部電極が構成された実施の形態1の積層型圧電素子では、熱伝導特性が優れた電極を形成できるとともに、内部電極2の比抵抗を小さくできることから、連続駆動させても、内部電極2部の発熱を抑制することができる。さらには、素子温度の上昇を抑制することが可能で、圧電アクチュエータ変位量を安定させることができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。

[0063] また、本実施の形態1の積層型圧電素子では、素子抵抗 ρ は、 $\rho_{Ag} < \rho < \rho_{Pd}$ を満足することが好ましい。ここで、 ρ_{Ag} は、内部電極2が銀100%からなると仮定したときの素子抵抗の値であり、 ρ_{Pd} は内部電極2がパラジウム100%からなると仮定したときの素子抵抗の値である。

具体的には、従来、積層型圧電素子の内部電極2に用いられてきた銀70重量%、パラジウム30重量%の組成ではパラジウムの1.5倍の高抵抗な特性になるが、上記範囲内の素子抵抗 ρ とするためには、銀80重量%以上かつパラジウム20重量%以下とすればよい。ただし、内部電極2の焼結密度が低くなれば、それに伴い、高抵抗になるため、さらに銀の組成比を高めること、あるいはさらに低抵抗の電極材料を用いることが好ましい。さらに、電極自体が焼結して大きな粒子が結合した構造にすることで、電極抵抗が低く、電気伝導の経路が十分確保された緻密な内部電極2にすることができる。

[0064] また、本実施の形態1の積層型圧電素子は、内部電極2の導電率 σ は、 $\sigma_{Pd} < \sigma < \sigma_{Ag}$ を満足していることが好ましい。ここで、 σ_{Ag} は、内部電極2が銀100%からなると仮定したときの抵抗値であり、 σ_{Pd} は内部電極2がパラジウム100%からなると仮定したときの抵抗値である。

さらに、本発明の積層型圧電素子は、内部電極2を構成する金属組成物において、最大径が $1\mu\text{m}$ 以上である結晶粒子の占める割合が、金属組成物全体に対して80体積%以上存在するようにすることが好ましい。

これは、電極自体が焼結して大きな粒子が結合した構造にすることで、電極抵抗が低く、電気伝導の経路が十分確保された緻密な内部電極2にするためである。好ましくは、内部電極2を構成する金属組成物成分中、最大径が $1\mu\text{m}$ 以上である結晶粒子の占める割合が90体積%以上存在することで、さらに抵抗を低くできる。さらに好ましくは、内部電極2を構成する金属組成物成分中、最大径が $1\mu\text{m}$ 以上である結晶粒子の占める割合が95体積%以上存在することで、さらに抵抗が小さくなる。

なお、上記最大径が $1\mu\text{m}$ 以上であるものの比率は、SEM等により、内部電極2中の金属組成物における、最大径が $1\mu\text{m}$ 以上の結晶粒子を特定して、体積%に換算することで算出できる。

[0065] また、本発明の内部電極2中には、金属組成物とともに無機組成物を添加することが好ましい。これにより、内部電極2と圧電体1とを強固に結合することができる。

また、内部電極2に添加する無機組成物は、 $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすると、内部電極2と圧電体1を強固に結合することができる。に加え、連続駆動させた場合においても、安定した圧電アクチュエータの変位量を得ることができる。

[0066] また、本実施の形態1の圧電体1はペロブスカイト型酸化物を主成分とすることが好ましい。これは、例えば、チタン酸バリウム(BaTiO_3)を代表とするペロブスカイト型圧電セラミックス材料等で形成されると、その圧電特性を示す圧電歪み定数 d_{33} が高いことから、変位量を大きくできるからである。さらに、優れた圧電素子として機能するとともに圧電体1と内部電極2を同時焼成することができる。

また、本発明の圧電体1が $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることがより好ましい。これにより、さらに圧電歪み定数 d_{33} が高いことから、変位量を大きくできる。

[0067] また、本発明の積層型圧電素子は、焼成温度が 900°C 以上 1000°C 以下であることが好ましい。これにより、圧電体1と電極とを強固に結合することができる。 900°C 以

上1000℃以下に限定したのは、900℃より低温では、緻密な圧電体1を作製することができず、1000℃を超えると焼成時の電極の収縮と圧電体1の収縮のずれを起因とした応力が大きくなり、連続駆動時にクラックが発生するという理由からである。

また、内部電極2中の組成のずれが焼成前後で5%以下であることが好ましい。これは、内部電極2中の組成のずれが焼成前後で5%を超えると、内部電極2中の金属材料が圧電体1へのマイグレーションが多くなり、積層型圧電素子の駆動による伸縮に対して、内部電極2が追従できなくなる可能性があるからである。

[0068] ここで、内部電極2中の組成のずれとは、内部電極2を構成する元素が焼成によって蒸発、または圧電体1へ拡散することにより内部電極2の組成が変わる変化率を示している。

また、本実施の形態1の積層型圧電素子では、積層体の側面に端部が露出する内部電極2と端部が露出しない内部電極2とが交互に構成されており、前記端部が露出していない内部電極2と外部電極4間の圧電体部分に溝が形成されている。この溝内には、圧電体12よりもヤング率の低い絶縁体が形成されていることが好ましい。このようにヤング率の低い絶縁体が溝内に形成された積層型圧電素子では、駆動中の変位によって生じる応力を緩和することができることから、連続駆動させても、内部電極2の発熱を抑制することができる。

[0069] また、本発明の積層型圧電素子は単板あるいは積層数が1またはそれ以上からなることが好ましい。これにより、素子に加えられた圧力を電圧に変換することも、素子に電圧を加えることで素子を変位させることもできるため、素子駆動中に予期せぬ応力を加えられたとしても、応力を分散して電圧変換することで、応力緩和させることができる。従って、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することが可能になる。

[0070] 本発明の積層型圧電素子は、以下のようにして製造する。柱状積層体10を作製するためにまず、例えば、 PbZrO_3 - PbTiO_3 からなるペロブスカイト型酸化物等の圧電セラミックスの仮焼粉末と、アクリル系、ブチラル系等の有機高分子から成るバインダーと、DOP(フタル酸ジオチル)、DBP(フタル酸ジブチル)等の可塑剤とを混合してスラリーを作製し、該スラリーを周知のドクターブレード法やカレンダーロール法等

のテープ成型法により圧電体1となるセラミックグリーンシートを作製する。

- [0071] 次に、例えば、銀-パラジウム等の内部電極を構成する金属粉末にバインダー、可塑剤等を添加混合して導電性ペーストを作製し、これを前記各グリーンシートの上面にスクリーン印刷等によって1〜40 μm の厚みに印刷する。

そして、上面に導電性ペーストが印刷されたグリーンシートを複数積層し、この積層体について所定の温度で脱バインダーを行った後、900〜1200℃で焼成する。こうして、柱状積層体10を作製する。焼成は、好ましくは900〜1000℃で行う。

- [0072] 尚、柱状積層体10は、上記製法によって作製されるものに限定されるものではなく、複数の圧電体と複数の内部電極とを交互に積層してなる柱状積層体10を作製できれば、どのような製法によっても良い。

ここで、積層体は、(1)隣接する2つの内部電極のうち的一方の内部電極は外部電極が形成される一方の側面においてその端部が露出され、他方の内部電極はその端部が一方の側面から露出されることなく内側に位置するように、(2)その隣接する2つの内部電極のうち的一方の内部電極は別の外部電極が形成される他方の側面においてその端部が露出されることなく内側に位置し、他方の内部電極はその端部が他方の側面から露出されるように、作製されている。

- [0073] 次に、内部電極の端部が交互に露出された積層体の側面において、端部が露出していない内部電極の端部に向けて溝を形成して、この溝内に、圧電体よりもヤング率の低い、例えば樹脂またはゴム等の絶縁体を形成する。尚、本実施の形態1では、好ましい例として溝を形成した例を示しているが、本発明において溝は必ず形成しなければならないというものではない。

- [0074] 次に、ガラス粉末に、バインダーを加えて銀ガラス導電性ペーストを作製し、これをシート状に成形して、乾燥する(溶媒を飛散させる。)。シートの生密度は6〜9g/cm³に制御する。このシートを、柱状積層体10の外部電極形成面(前述した一方の側面と他方の側面)に転写し、ガラスの軟化点よりも高い温度で、且つ銀の融点(965℃)以下の温度であって、しかも焼成温度(℃)の4/5以下の温度で焼き付けを行う。これにより、銀ガラス導電性ペーストを用いて作製したシート中のバインダー成分が飛散消失し、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極4が形成される

- 。[0075] なお、前記銀ガラス導電性ペーストの焼き付け温度は、有効なネック部を形成し、銀ガラス導電性ペースト中の銀と内部電極2を拡散接合させ、また、外部電極4中の空隙を有効に残存させ、さらには、外部電極4と柱状積層体10側面とを部分的に接合させるという点から、550〜700℃が望ましい。また、銀ガラス導電性ペースト中のガラス成分の軟化点は、500〜700℃が望ましい。
- [0076] 焼き付け温度が700℃より高い場合には、銀ガラス導電性ペーストの銀粉末の焼結が進みすぎ、有効な3次元網目構造をなす多孔質導電体を形成することができず、外部電極4が緻密になりすぎてしまう。その結果、外部電極4のヤング率が高くなりすぎ駆動時の応力を十分に吸収することができずに外部電極4が断線してしまう可能性がある。好ましくは、ガラスの軟化点の1.2倍以内の温度で焼き付けを行った方がよい。
- [0077] 一方、焼き付け温度が550℃よりも低い場合には、内部電極2端部と外部電極4の間で十分に拡散接合がなされないために、ネック部が形成されず、駆動時に内部電極2と外部電極4の間でスパークを起こしてしまう可能性がある。
- [0078] なお、銀ガラス導電性ペーストのシートの厚みは、圧電体1の厚みよりも薄いことが望ましい。さらに好ましくは、アクチュエータの伸縮に追従するという点から、50 μ m以下がよい。
- また、外部電極4は構成する導電材はアクチュエータの伸縮によって生じる応力を十分に吸収するという点から、ヤング率の低い銀、若しくは銀が主成分の合金が望ましい。
- [0079] 次に、外部電極4を形成した柱状積層体10をシリコンゴム溶液に浸漬してシリコンゴム溶液を真空脱気することにより、柱状積層体10の溝内部にシリコンゴムを充填し、その後シリコンゴム溶液から柱状積層体10を引き上げ、柱状積層体10の側面にシリコンゴムをコーティングする。その後、溝内部に充填、及び柱状積層体10の側面にコーティングした前記シリコンゴムを硬化させる。
- その後、外部電極4にリード線を接続することにより本発明の積層型圧電素子が完成する。

- [0080] そして、リード線を介して一対の外部電極4に0.1〜3kV/mmの直流電圧を印加し、柱状積層体10を分極処理することによって、製品としての積層型圧電アクチュエータが完成する。作製した積層型圧電アクチュエータのリード線を外部の電圧供給部に接続し、リード線及び外部電極4を介して内部電極2に電圧を印加すると、各圧電体1は逆圧電効果によって大きく変位し、これによって例えばエンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する。
- [0081] 以上のように構成された積層型圧電素子は、内部電極2中の金属組成物がVIII族金属およびIb族金属を主成分として、前記電極中のVIII族金属の含有量をM1重量%、Ib族金属の含有量をM2重量%としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足するため、アクチュエータを高電界下、連続で駆動させた場合でも、熱暴走を生じることを防ぐことができ、高信頼性のアクチュエータを提供することができる。
- [0082] また、以上のように構成された積層型圧電素子は、内部電極2中の金属組成物成分が銀からなるときの素子抵抗を ρ_{Ag} 、金属組成物成分がパラジウムからなるときの素子抵抗を ρ_{Pd} とした時、前記素子抵抗 ρ が、 $\rho_{Ag} < \rho < \rho_{Pd}$ となるため、アクチュエータを高電界下、連続で駆動させた場合でも、変位量が実効的に変化しないために、装置が誤作動することなく、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。
- [0083] また、以上のように構成された積層型圧電素子は、内部電極2中の金属組成物成分が銀からなるときの内部電極2の導電率を σ_{Ag} 、金属組成物成分がパラジウムからなるときの内部電極2導電率を σ_{Pd} とした時、前記内部電極2導電率 σ が、 $\sigma_{Pd} < \sigma < \sigma_{Ag}$ となるため、アクチュエータを高電界下、連続で駆動させた場合でも、変位量が実効的に変化しないために、装置が誤作動することなく、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができる。
- [0084] また、以上のように構成された積層型圧電素子は、前記内部電極2を構成する金属組成物成分からなる結晶粒子の最大径が $1\mu m$ 以上であるものが80体積%以上存在するため、アクチュエータを高電界下、連続で駆動させた場合でも、変位量が実効的に変化しないために、装置が誤作動することなく、耐久性に優れた高信頼性の圧

電アクチュエータを提供することができる。

- [0085] さらに、本発明では、外部電極4の外面に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設された導電性接着剤からなる導電性補助部材を形成してもよい。この場合には、外部電極4の外面に導電性補助部材を設けることによりアクチュエータに大電流を投入し、高速で駆動させる場合においても、大電流を導電性補助部材に流すことができ、外部電極4に流れる電流を低減できるという理由から、外部電極4が局所発熱を起こし断線することを防ぐことができ、耐久性を大幅に向上させることができる。さらには、導電性接着剤中に金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板を埋設しているため、前記導電性接着剤にクラックが生じるのを防ぐことができる。

金属のメッシュとは金属線を編み込んだものであり、メッシュ状の金属板とは、金属板に孔を形成してメッシュ状にしたものをいう。

- [0086] さらに、前記導電性補助部材を構成する導電性接着剤は銀粉末を分散させたポリイミド樹脂からなることが望ましい。即ち、比抵抗の低い銀粉末を、耐熱性の高いポリイミド樹脂に分散させることにより、高温での使用に際しても、抵抗値が低く且つ高い接着強度を維持した導電性補助部材を形成することができる。さらに望ましくは、前記導電性粒子はフレーク状や針状などの非球形の粒子であることが望ましい。これは、導電性粒子の形状をフレーク状や針状などの非球形の粒子とすることにより、該導電性粒子間の絡み合いを強固にすることができ、該導電性接着剤のせん断強度をより高めることができるためである。

本発明の積層型圧電素子はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば種々の変更は可能である。

また、上記例では、柱状積層体10の対向する側面に外部電極4を形成した例について説明したが、本発明では、例えば隣設する側面に一対の外部電極を形成してもよい。

- [0087] また、以上のように構成された実施の形態1の積層型圧電素子は、例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置、インクジェット等の液体噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止装置等に搭載される駆動素子、ならびに燃焼圧センサ、ノックセンサ、加速度センサ、荷重センサ、超音波センサ、感圧センサ、ヨーレートセンサ

等に搭載されるセンサ素子、ならびに圧電ジャイロ、圧電スイッチ、圧電トランス、圧電ブレーカー等に搭載される回路素子以外であっても、圧電特性を用いた素子であれば、用いることが可能である。

[0088] 特に、本実施の形態1の積層型圧電素子を連続駆動させても、所望の変位量が実効的に変化しないために、例えば、自動車エンジンの燃料噴射装置に適用した場合に、装置の誤作動を防止でき、耐久性に優れた高信頼性の噴射装置を提供することができる。

[0089] 実施の形態2.

本発明に係る実施の形態2の積層型圧電素子(積層型圧電アクチュエータ)は、実施の形態1の積層型圧電素子において、外部電極4と内部電極2とが以下のように構成されている。

[0090] 本実施の形態2の積層型圧電アクチュエータでは、外部電極4が銀を主成分とする導電材とガラスからなり、前記内部電極2が導電材と圧電材を含んでなる。

そして、内部電極2の導電材中の銀重量比率を $X(\%)$ 、導電材と圧電材を含めた内部電極2中の銀重量比率を $Z(\%)$ 、外部電極4中の銀重量比率を $Y(\%)$ としたとき、各比率が、 $X \geq 85$ 、及び $0.9 \leq X/Y \leq 1.1$ を満たすように設定している。これは、以下の理由による。 X が85%未満であれば、必然的に内部電極2を構成するパラジウムの重量比率が増大するため、低コストで積層型圧電アクチュエータを製造できない。また、 X/Y が0.9未満では、内部電極2中の銀の量が外部電極4中の銀の量に対して相対的に少なくなるため、外部電極4を焼き付ける際に、内部電極2と外部電極4に含まれている銀同士の相互拡散が少なくなり、内部電極2と外部電極4の接合強度が弱くなり、積層型圧電アクチュエータの耐久性が低下するためである。また、 X/Y が1.1を超えると、外部電極4中の銀の量が内部電極2に対して相対的に少なくなるため、外部電極4を焼き付ける際に、内部電極2と外部電極4に含まれている銀同士の相互拡散が少なくなり、内部電極2と外部電極4の接合強度が弱くなり、積層型圧電アクチュエータの耐久性が低下するためである。

[0091] これに対して、内部電極2の導電材中の銀重量比率を $X(\%)$ 、銀を主成分とした導電材とガラスからなる外部電極4中の銀重量比率を $Y(\%)$ としたとき、 $X \geq 85$ 、及び0

． $0.9 \leq X/Y \leq 1.1$ を満たすと、内部電極2を構成する高価なパラジウムの使用量を抑制できるため、低コストで積層型圧電素子を製造することが可能になる。また、内部電極2中の銀重量比率X(%)と外部電極4中の銀重量比率Y(%)とがほぼ等しくなるため、外部電極4を焼き付ける際に、内部電極2と外部電極4に含まれている銀同士の相互拡散が促進され、内部電極2と外部電極4の強固な接合が可能になり、高電界、高圧下で長時間連続駆動させる場合においても、内部電極2と外部電極4を断線することなく、優れた耐久性を有することができる。

[0092] さらに、内部電極2が導電材と圧電材からなり、内部電極2中の銀重量比率をZ(%)とすると、 $0.7 \leq Z/Y \leq 1.0$ を満たすことが望ましい。これは、以下の理由による。Z/Yが0.7未満では、内部電極2中の銀の量が外部電極4中の銀の量に対して相対的に少なくなるため、外部電極4より内部電極2の抵抗値が高くなるので、内部電極2に局所発熱が生じる。また、Z/Yが1.0を超えると、内部電極2中の圧電材が少なくなるため、内部電極2と圧電体1の界面の密着強度が弱くなり、内部電極2と圧電体1の界面で剥離が生じる。また、外部電極4中の銀の量が内部電極2に対して相対的に少なくなるので、内部電極2と外部電極4間の銀の相互拡散が少なくなり、内部電極2と外部電極4の接合強度が弱くなる場合がある。

[0093] 本実施の形態2では、図2Bに示すように、外部電極4が積層体側面に露出した内部電極2の端部と拡散接合しており、内部電極2の導電材成分が外部電極4に拡散してネック部4bを形成することが望ましい。このネック部4bにより、内部電極2と外部電極4の強固な接続が実現できる。また、このように、内部電極端部にネック部が形成され、このネック部が外部電極中に埋設されていると、積層型圧電素子に大電流を流し、高速で駆動させる場合においても内部電極と外部電極の接合部での局所発熱やスパーク等を防止できる。

[0094] また、本実施の形態2では、外部電極4は3次元網目構造をなす多孔質導電体からなることが望ましい。ここで、3次元網目構造とは、外部電極4にいわゆる球形のボイドが存在している状態を意味するのではなく、外部電極4を構成する導電材粉末とガラス粉末が、比較的低温で焼き付けられている為に、焼結が進みきらずにボイドがある程度連結した状態で存在し、外部電極4を構成する導電材粉末とガラス粉末が3次

元的に連結、接合した状態を指す。尚、図2Aは、図1Bに示す断面の一部を拡大した断面図であり、図2Bは図2Aの一部をさらに拡大して示す断面図である。

- [0095] また、この外部電極4は、積層体10の側面に部分的に接合していることが好ましい。即ち、積層体10の側面に露出した内部電極2の端部とは拡散接合しており、積層体10の圧電体1の側面とは部分的に接合している。つまり、圧電体1の側面には導電材とガラスの混合物が一部接合し、圧電体1の側面と外部電極4との間には空隙4aが形成されている。また、外部電極4中にも空隙4aが多数形成され、これにより、外部電極4が多孔質導電体から構成されている。空隙4aの形状は、導電材とガラスの焼き付け前の形状が比較的そのまま残存した複雑な形状である。
- [0096] 外部電極4が3次元網目構造をなす多孔質導電体で構成されていなければ、外部電極4はフレキシブル性を有しないため、積層型圧電アクチュエータの伸縮に追従できなくなるので、外部電極4の断線や外部電極4と内部電極2の接点不良が生じる場合がある。
- [0097] さらに、本発明では、外部電極4中の空隙率が30〜70体積%であることが望ましい。これにより、アクチュエータの伸縮によって生じる応力を柔軟に受けることができる。つまり、外部電極4中の空隙率が30体積%より小さい場合においては、外部電極4がアクチュエータの伸縮によって生じる応力に耐えきれずに、外部電極4が断線してしまう可能性がある。一方で、外部電極4中の空隙率が70体積%より大きい場合には外部電極4の抵抗値が大きくなってしまい、大電流を流した際に外部電極4が局所発熱を起こし、断線してしまう可能性がある。
- [0098] さらに、外部電極4の圧電体1側表層部にガラスリッチ層が形成されていることが望ましい。これは、ガラスリッチ層が存在しないと、外部電極4中のガラス成分との接合が困難になるため、外部電極4が圧電体1との強固な接合が容易でなくなる可能性がある。
- [0099] また、外部電極4に含まれるガラスの軟化点(℃)が、内部電極2を構成する導電材の融点(℃)の4/5以下であることが望ましい。これは、外部電極4を構成するガラスの軟化点が、内部電極2を構成する導電材の融点の4/5を超えると、外部電極4を構成するガラスの軟化点と内部電極2を構成する導電材の融点が同程度の温度にな

るため、外部電極4を焼き付ける温度が必然的に内部電極2を構成する融点に近づくので、外部電極4の焼き付けの際に、内部電極2及び外部電極4の導電材が凝集して拡散接合を妨げたり、また、焼き付け温度を外部電極4のガラス成分が軟化するのに十分な温度に設定できないため、軟化したガラスによる十分な接合強度を得ることができない場合がある。

[0100] さらに、外部電極4を構成するガラスを非晶質にすることが望ましい。これは、結晶質のガラスでは、積層型圧電アクチュエータの伸縮によって生じる応力を外部電極4が吸収できないので、クラック等が発生する場合がある。

またさらに、外部電極4の厚みが圧電体1の厚みよりも薄いことが望ましい。これは、外部電極4の厚みが圧電体1の厚みよりも厚いと、外部電極4の強度が増大するため、積層体10が伸縮する際に、外部電極4と内部電極2の接合部の負荷が増大し、接点不良が生じる場合がある。

[0101] また、図2及び図3に示すように、積層体10の側面に形成された凹溝内に圧電体1よりもヤング率の低い絶縁体3が充填され、内部電極2と外部電極4が一層置きに絶縁されていることが望ましい。内部電極2間に挟まれた圧電体1は、隣り合う内部電極2間に印加された電圧により伸縮するが、内部電極2に挟まれていない積層体10の側面付近の圧電体1には、内部電極2に電圧を印加しても伸縮しないので、内部電極2に電圧が印加される度に、圧縮応力や引張応力が発生する。これに対し、積層体10の側面に凹溝を形成し、この凹溝内に圧電体1よりもヤング率の低い絶縁体3を充填することにより、積層体10が伸縮した場合に積層体10の側面に発生する応力を、絶縁体3が伸縮することにより低減することが可能となり、これにより耐久性を改善することができる。

この時、前記凹溝に充填される絶縁体3のヤング率が圧電体1より大きいと、上記のように積層体10の側面付近に発生する応力を絶縁体3の伸縮で緩和できないので、積層型圧電素子の耐久性が低下する可能性がある。

[0102] また、コスト面から、内部電極2として低パラジウム比率の銀-パラジウム合金を用いることが望ましいが、このためには、980℃以下程度で焼成可能な圧電体1を用いることが望ましく、この圧電体1を構成する材料は、 PbZrO_3 - PbTiO_3 を主成分とし、副

成分として $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を10〜20mol%含有させたものが好ましい。即ち、銀-パラジウム合金の状態図から、パラジウムが5重量%の銀-パラジウム合金を用いる際には、980℃以下の温度で焼成可能な圧電体1としては、例えば、 PbZrO_3 - PbTiO_3 を主成分とし、副成分として $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を10〜20mol%含有させたものを用いることができる。

[0103] ここで、パラジウム5重量%の銀-パラジウム合金を内部電極2として用いた場合において、1100℃の温度で焼成してしまうと、焼成温度が内部電極2構成する導電材(銀-パラジウム合金)の融点を超えてしまい、内部電極2の導電材が凝集してしまい、デラミネーションが発生するといった問題が生じてしまう。即ち、内部電極2の導電材に低パラジウム比率の銀-パラジウム合金を用いるためには、圧電体1の焼成温度を980℃以下程度に下げることがある。

[0104] 外部電極4は、導電材87〜99.5重量%と、ガラス粉末0.5〜13重量%からなり、微量のガラスが導電材中に分散している。この外部電極4は、積層体10の側面に部分的に接合している。即ち、積層体10の側面に露出した内部電極2の端部とは内部電極2中の導電材と外部電極4中の導電材が拡散接合しており、積層体10の圧電体1の側面とは、主に外部電極4中のガラス成分を介して接合している。つまり、圧電体1の側面とは外部電極4中の導電材とガラスの混合物が部分的に接合し、圧電体1の側面と外部電極4との間には空隙4aが形成されている。また、外部電極4中にも空隙4aが多数形成され、これにより、外部電極4が多孔質導電体から構成されている。空隙4aの形状は、導電材とガラスの焼き付け前の形状が比較的そのまま残存する複雑な形状である。

[0105] また、外部電極4は、積層型圧電アクチュエータの伸縮によって生じる応力を十分に吸収するために、外部電極4の導電材はヤング率の低い銀、若しくは銀を主成分とした合金からなることが望ましく、また、外部電極4全体としては、フレキシブルな3次元網目構造をなす多孔質導体で形成されていることが望ましい。

[0106] 本発明に係る実施の形態2の積層型圧電アクチュエータは、実施の形態1の積層型圧電アクチュエータと同様に製造することができる。

[0107] まず、実施の形態1と同様にして、積層体10を作製する。

ここで、コスト面から、内部電極2を形成する銀-パラジウム合金としては、低パラジウム比率のものが望ましく、特に、パラジウム比率が10重量%以下のものがより好ましい。このためには、圧電体1が980℃以下で焼成できる材料であることが望ましく、例えば、 $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ を主成分とし、副成分として $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を10〜20mol%含有させた材料を圧電体1に用いればよい。また、内部電極を構成する銀-パラジウムは、銀とパラジウムの合金粉末を用いても、銀粉末とパラジウム粉末の混合物を用いても良い。なお、銀粉末とパラジウム粉末の混合物を用いた場合においても、焼成時に銀-パラジウムの合金が形成される。

[0108] また、内部電極2を形成するための導電性ペーストに添加する圧電材(圧電セラミックスの仮焼粉末)の比率は、内部電極2と圧電体1の接合強度を強固なものにし、また、内部電極2の抵抗値を十分低くするので、焼成後の内部電極2中に導電材が75〜93重量%、残部の圧電材が7〜25重量%含まれることが望ましい。

[0109] 尚、積層体10は、上記製法によって作製されるものに限定されるものではなく、複数の圧電体1と複数の内部電極2とを交互に積層してなる積層体10を作製できれば、どのような製法によって形成されても良い。

積層体10を作製した後、図3Aに示すように、ダイシング装置等により積層体10の側面に一層おきに凹溝を形成する。

[0110] さらに、粒径0.1〜10 μm の銀粉末を87〜99.5重量%と、残部が粒径0.1〜10 μm でケイ素を主成分とする軟化点が450〜800℃のガラス粉末0.5〜13重量%からなる混合物に、バインダーを加えて銀ガラス導電性ペーストを作製し、これを成形し、乾燥した(溶媒を飛散させた)シート21の生密度を6〜9g/cm³に制御し、このシート21を、図3Bに示すように、溝が形成された積層体10の外部電極形成面に転写し、ガラスの軟化点よりも高い温度、且つ銀の融点以下の温度で焼き付けを行うことにより、外部電極4を形成することができる。

[0111] また、図3Cに示すように、銀ガラス導電性ペーストを用いて作製したシート21中のバインダー成分が飛散消失し、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電

極4を形成することも可能であり、特に、3次元網目構造の外部電極4を形成するには、シート21の生密度を6〜9g/cm³に制御し、さらに、外部電極4の空隙率を30〜70%とするためには、生密度を6.2〜7.0g/cm³とすることが望ましい。シート21の生密度はアルキメデス法により測定できる。

- [0112] この銀ガラスペーストの焼き付けによって、外部電極4中に空隙4aが形成されるとともに、銀ガラスペースト中の銀が内部電極2中の銀-パラジウム合金と拡散接合し、ネック部4bが形成されてもよく、外部電極4が積層体10側面に部分的に接合される。ネック部4bでは、内部電極2の銀-パラジウム合金と外部電極4の銀が相互拡散するので、内部電極2から拡散したパラジウムは一般的な分析手法(例えば、EPMA、EDS等)で検出できる。

なお、前記銀ガラスペーストの焼き付け温度は、ネック部4bを有効に形成するために実施の形態1で説明した範囲に設定することが好ましい。

- [0113] また、銀ガラスペーストのシート21の厚みは、圧電体1の厚みよりも薄いことが望ましい。さらに好ましくは、積層型圧電アクチュエータの伸縮に追従するためにも、50 μ m以下がより好ましい。

- [0114] 銀ガラス導電性ペースト21中の銀粉末を87〜99.5重量%、残部のガラス粉末を0.5〜13重量%としたのは、銀粉末が87重量%より少ない場合には、相対的にガラス成分が多くなり、焼き付けを行った際に、外部電極4中に有効的に空隙4aを形成することや該外部電極4と積層体10側面とを部分的に接合することができず、一方、銀粉末が97体積%99.5重量%より多い場合には、相対的にガラス成分が少なくなり外部電極4と積層体10との接合強度が弱くなり、積層型圧電アクチュエータの駆動中に外部電極4が積層体10から剥離してしまう可能性があるからである。

- [0115] また、外部電極4を構成するガラス成分は、シリカガラス、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリけい酸ガラス、アルミノほうけい酸塩ガラス、ほうけい酸塩ガラス、アルミノけい酸塩ガラス、ほう酸塩ガラス、りん酸塩ガラス、鉛ガラス等を用いる。

例えば、ほうけい酸塩ガラスとしては、SiO₂ 40〜70重量%、B₂O₃ 2〜30重量%、Al₂O₃ 0〜20重量%、MgO、CaO、SrO、BaOのようなアルカリ土類金属酸化物を総量で0〜10重量%、アルカリ金属酸化物0〜10重量%含有するものを使用すること

ができる。また、上記ほうけい酸塩ガラスに、5〜30重量%のZnOを含むようなガラスとしても構わない。ZnOは、ほうけい酸塩ガラスの作業温度を低下させる効果がある。

[0116] また、りん酸塩ガラスとしては、 P_2O_5 40〜80重量%、 Al_2O_3 0〜30重量%、 B_2O_3 0〜30重量%、ZnO 0〜30重量%、アルカリ土類金属酸化物 0〜30重量%、アルカリ金属酸化物 0〜10重量%を含むようなガラスを使用することができる。

また、鉛ガラスとしては、 PbO_3 0〜80重量%、 SiO_2 0〜40重量%、 Bi_2O_3 0〜30重量%、 Al_2O_3 0〜20重量%、ZnO 0〜30重量%、アルカリ土類金属酸化物 0〜30重量%、アルカリ金属酸化物 0〜10重量%を含むようなガラスを使用することができる。

[0117] 以下、実施の形態1と同様にして、実施の形態2の積層型圧電アクチュエータは、製造できる。

すなわち、外部電極4を形成した積層体10をシリコンゴム溶液に浸漬して真空脱気することにより、積層体10の溝内部にシリコンゴムを充填して、シリコンゴムを硬化させる。

そして、外部電極4にリード線6を接続して、リード線6を介して一対の外部電極4に0.1〜3kV/mmの直流電圧を印加し、積層体10を分極処理する。これで、例えば、エンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する積層型圧電アクチュエータが完成する。

[0118] 実施の形態3.

本発明に係る実施の形態3の積層型圧電素子(積層型圧電アクチュエータ)は、図1A, B等に示す素子において、内部電極2が銀を主成分としパラジウム若しくは白金の少なくとも1種を含む導電材からなり、また、外部電極4が銀を主成分とする導電材とガラス成分からなり、外部電極4との接続部近傍の内部電極2中の導電材の銀比率が、積層体10内部の内部電極2中の導電材の銀比率よりも大きくなっていることを特徴としている。

[0119] このように、外部電極4との接続部近傍の内部電極2の導電材中の銀比率を積層体10内部の内部電極2の導電材中の銀比率よりも大きくすることにより、外部電極4導電材の主成分である銀と、内部電極2導電材中の銀の濃度を近くすることができるため、銀の相互拡散により、外部電極4と内部電極2の接合が確実なものとなる。

- [0120] つまり、外部電極4との接続部近傍の内部電極2を構成する導電材中の銀の濃度と外部電極中5の銀の濃度がほぼ等しくなるため、前記外部電極4を前記積層体10に焼き付ける際に、前記外部電極4中の銀と前記内部電極2中の銀の相互拡散が促進され、前記内部電極2と前記外部電極4の強固な接合が可能になり、高電界、高圧力下で長時間連続駆動させる場合においても、前記外部電極4と前記内部電極2を断線することなく、優れた耐久性を有することができる。
- [0121] さらに、内部電極2導電材中の銀比率が、外部電極4に近づくに従い、次第に大きくなっていることが望ましい。このことにより内部電極2導電材において、連続的に銀の濃度勾配が形成されるため、安定的な内部電極2および内部電極2と外部電極4の接合を確立することができる。
- [0122] さらに、外部電極4と内部電極2がネック部4bを介して拡散接合していることが望ましい。このことにより、アクチュエータに大電流を流して高速で駆動させる場合においても、内部電極2と外部電極4の接合部分に大電流に耐えうるネック部4bが形成されているため、該接点部でのスパークや断線を防ぐことができる。また、該ネック部を介して内部電極2と外部電極4とが拡散接合をしているため、内部電極2と外部電極4との接合部で明確な組成境界がなく、信頼性の高い接合部を形成することができる。なお、前記ネック部4bとは内部電極2の導電材と外部電極4の導電材が相互拡散して形成された部分のことをいう。
- [0123] さらに、内部電極2導電材中の銀比率を85重量%以上とすることにより、内部電極2中の銀の濃度を高くすることができ、銀の拡散接合による外部電極4との接続を確実なものにすることができる。また、内部電極2の導電材中の銀比率を85重量%以上とすることにより、高価なパラジウムや白金などの使用量を抑制できるため、安価な積層型圧電素子を製造することが可能になる。一方、内部電極2の導電材中の銀比率が85重量%未満の場合においては、必然的に高価なパラジウムや白金の使用量が増大するため、安価な積層型圧電素子を製造することができなくなり、また、内部電極2の導電材中の銀の濃度が低くなるため、外部電極4との接合が不確かなものになってしまう。なお、内部電極2導電材中の銀比率とは、内部電極2導電材中の銀比率が変化しない積層体10内部で外部電極4との接合部から1mm以上離れたところで

の銀比率を指す。

- [0124] さらに、外部電極4の圧電体1側表層部にガラスリッチ層を設けることが望ましい。このように、外部電極4中のガラス成分を圧電体1との接合界面に多く存在させることにより、外部電極4と積層体10側面との接合強度を向上させることができる。
- [0125] さらに、外部電極4中のガラス成分が実質的に外部電極4厚みの積層体10表層側の80%以下に存在していることが望ましい。これにより、積層体10との接合を担うガラス成分が圧電体1側の表層部に存在するため、外部電極4と積層体10との強い接合が可能となり、一方で、外部電極4の大気側表層部には実質的に銀を主成分とする導電材しか存在せず、リード線等を前記外部電極4に半田にて接続固定する際においても、半田濡れ性の良好な外部電極4表面を提供することができる。
- [0126] さらに、外部電極4中のガラス成分に酸化鉛もしくは酸化ビスマスを含むことが望ましい。即ち、外部電極4中のガラス成分に圧電体1との接合強度が高い酸化鉛若しくは酸化ビスマスを含むことにより、外部電極4と圧電体との接合を強固なものとすることができる。一方で、外部電極4中のガラス成分に酸化鉛若しくは酸化ビスマスを含むしない場合においては、駆動時に外部電極4が積層体10側面から剥離するといった問題が生じる可能性がある。
- [0127] また、コスト面から、内部電極2として低パラジウム比率の銀-パラジウム合金を用いることが望ましいが、このためには、980℃以下程度で焼成可能な圧電体1を用いることが望ましく、この圧電体1を構成する材料は、 $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ を主成分とし、副成分として $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を10〜20mol%含有させたものが好ましい。即ち、銀-パラジウム合金の状態図から、パラジウムが5重量%の銀-パラジウム合金を用いる際には、980℃以下の温度で焼成可能な圧電体1としては、例えば、 $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ を主成分とし、副成分として $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を10〜20mol%含有させたものを用いることができる。
- [0128] ここで、パラジウム5重量%の銀-パラジウム合金を内部電極2として用いた場合において、1100℃の温度で焼成してしまうと、焼成温度が内部電極2構成する導電材（銀-パラジウム合金）の融点を超えてしまい、内部電極2の導電材が凝集してしまい

、デラミネーションが発生するといった問題が生じてしまう。即ち、内部電極2の導電材に低パラジウム比率の銀-パラジウム合金を用いるためには、圧電体1の焼成温度を980℃以下程度に下げることがある。

[0129] 外部電極4は銀を主成分とする導電材80～99.5重量%と、酸化鉛若しくは酸化ビスマス少なくとも1種を含むガラス成分0.5～13重量%からなり、該ガラス成分は実質的に外部電極4厚みの積層体10表層側の80%以下にしか存在していない。また、前述の外部電極4は、積層体10の側面に露出した内部電極2の端部とは内部電極2中の導電材と外部電極4中の導電材が拡散接合しており、積層体10の圧電体1の側面とは主に外部電極4中のガラス成分を介して接合している。

[0130] 次に、本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータの製法を説明する。

本製造方法では、実施の形態2と同様にして、積層体10を作製して、図3Aに示すように、ダイシング装置等により積層体10の側面に一層おきに凹溝を形成する。

[0131] 次に、外部電極4を以下のようにして形成する。

まず、粒径0.1～10 μ mの銀粉末を87～99.5重量%と、残部が粒径0.1～10 μ mで酸化鉛若しくは酸化ビスマスの少なくとも1種以上を含むガラス粉末0.5～13重量%からなる混合物に、バインダーを加えて下層用銀ガラスペーストを作製する。さらに、粒径0.1～10 μ mの銀粉末にバインダーを加えて上層用銀ペーストを作製する。

[0132] そして、離型処理したフィルム上に、5～40 μ mの厚みで下層用銀ガラスペースト21aをスクリーン印刷し、乾燥後、その上に5～40 μ mの厚みで上層用銀ペースト21bをスクリーン印刷する。さらに乾燥後、離型フィルムよりペーストシート21を剥離し、このペーストシート21を図3(b)に示すように、溝が形成された積層体10の外部電極4形成面に下層用銀ガラスペーストが積層体10側になるように転写し、下層用銀ガラスペーストに含まれるガラス成分の軟化点よりも高い温度、且つ銀の融点以下の温度で焼き付けを行うことにより、図3(c)に示すようにネック部4bを形成した外部電極4を形成することができる。

[0133] なお、内部電極2導電材中の銀比率を、有効的に外部電極4に近づくに従い次第

に大きくするためには、外部電極4の焼き付けパターンを式1に示す温度の指数関数Yで表した場合において、Yを時間(単位分)で積分した値が1000以上、望ましくは1800〜4000であることが望ましい。

$$(式1) \quad Y = \exp((T + 273) / 273) \quad [Tの単位は^{\circ}C]$$

[0134] このように、Yを時間(分)で積分した値を1800〜4000にすることにより、有効的に内部電極2導電材中の銀比率を、外部電極4に近づくにつれ次第に大きくし、また、外部電極4と内部電極2との接合部にネック部4bを形成し、さらに、外部電極4の積層体10表層側にガラスリッチ層を形成することができる。

[0135] このようにガラス成分を含む下層用銀ガラスペーストとガラス成分を含まない上層用銀ペーストからなるペーストシート21を下層用銀ガラスペーストが積層体10側になるように焼き付けを行うことにより、外部電極4の積層体10表層側にガラスリッチ層を設けることができる。また、前述のペーストシート21を形成する下層用銀ガラスペーストと上層用銀ペーストの厚みを制御することにより、外部電極4中のガラス成分を実質的に外部電極4厚みの積層体10表層側の80%以下に存在させることができる。さらに、前記焼き付けによりネック部4bが形成され、ネック部4bでは、内部電極2の銀―パラジウム合金と外部電極4の銀が相互拡散するので、内部電極2から拡散したパラジウムは一般的な分析手法(例えば、EPMA、EDS等)で検出できる。

[0136] なお、外部電極4の形成方法は、上述の方法に限定されるものではなく、直接積層体10側面の外部電極4形成面に印刷しても構わない。さらに、上述の方法では、1回の焼き付けで外部電極4を形成したが、下層用銀ガラスペーストを転写若しくは印刷した後、焼き付けを行い、その後、上層用銀ペーストを転写若しくは印刷した後、焼き付けを行って、即ち2回の焼き付けで外部電極4を形成しても良い。

また、外部電極4の厚みは、圧電体1の厚みよりも薄いことが望ましい。さらに好ましくは、アクチュエータ本体である積層体の伸縮に追従するためにも、50 μ m以下がより好ましい。

[0137] 下層用銀ガラスペースト中の銀粉末を80〜99.5重量%、残部のガラス粉末を0.5〜13重量%としたのは、銀粉末が80重量%より少ない場合には、外部電極4の比抵抗が大きくなってしまい、大電流を流して高速で駆動させる場合において、該外部

電極4で局所発熱を起こす可能性があり、一方で、銀粉末が99.5重量%よりも多い場合には、相対的にガラス成分が少なくなり、外部電極4と積層体10との接合強度が弱くなってしまい、駆動中に外部電極4が積層体10から剥離してしまうといった問題が生じる可能性がある。

- [0138] また、上層用銀ペーストにはガラス成分は含まれていない。これは、リード線6を半田により外部電極4に接続固定する場合において、ガラス成分が外部電極4の大気側表層部分に存在していると、著しく半田の濡れ性が低下し、リード線6の外部電極4への接合強度が低下し、駆動中に該リード線6が外れてしまう恐れがあるからである。

また、下層用銀ガラスペーストのガラス成分に、酸化鉛若しくは酸化ビスマスの少なくとも1種を含有させることにより、積層体10との接合強度を向上させることができる。

- [0139] 以下、実施の形態1等と同様にして、実施の形態2の積層型圧電アクチュエータは、製造できる。

すなわち、外部電極4を形成した積層体10をシリコンゴム溶液に浸漬して真空脱気することにより、積層体10の溝内部にシリコンゴムを充填して、シリコンゴムを硬化させる。

そして、外部電極4にリード線6を接続して、リード線6を介して一対の外部電極4に0.1〜3kV/mmの直流電圧を印加し、積層体10を分極処理する。これで、例えば、エンジンに燃料を噴射供給する自動車用燃料噴射弁として機能する積層型圧電アクチュエータが完成する。

- [0140] 以上説明した実施の形態1〜3において、圧電体1は、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ （以下PZTと略す）、或いはチタン酸バリウム BaTiO_3 を主成分とする圧電セラミックス材料等で形成されている。この圧電セラミックスは、その圧電特性を示す圧電歪み定数 d_{33} が高いものが望ましい。

- [0141] また、実施の形態1〜3において、圧電体1の厚み、つまり内部電極2間の距離は50〜250 μm が望ましい。これにより、積層型圧電アクチュエータは電圧を印加してより大きな変位量を得るために積層数を増加させたとしても、アクチュエータの小型化、低背化ができるとともに、圧電体1の絶縁破壊を防止できる。

[0142] 以上の実施の形態1〜3において、内部電極2は空隙を有し、内部電極2の断面における全断面積に対する空隙の占める面積比(以下、空隙率という。)が5〜70%であることが好ましい。

このように、空隙を含む内部電極2を用いて積層型圧電体素子を構成することにより、耐久性の高い積層型圧電素子が得られる。内部電極2における空隙率が5%より小さいと圧電体の変位に対する拘束力が強くなり、空隙の存在による効果が小さくなる。また、内部電極2における空隙率が70%より大きいと、内部電極2の導電率が小さくなりかつ強度が低下するので好ましくない。素子の耐久性を高めるためには、内部電極2の空隙率は7〜70%であることがより好ましく、さらに好ましくは内部電極2の空隙率を10〜60%とすることで高い変位量を確保しかつ高い耐久性を得ることができる。

[0143] ここで、内部電極2の空隙率とは、上述したように、内部電極2の断面における全断面積に対する空隙の占める面積比をいうが、具体的には以下のようにして求めることができる。

すなわち、積層型圧電体素子を積層方向と平行に切断し、その縦断面に露出した一内部電極2における全断面積と空隙が占める空隙占有面積を、例えば、顕微鏡観察により求める。そして、その面積比から内部電極2の空隙率((空隙占有面積/全断面積)×100)を算出する。

[0144] また、空隙を含む内部電極2は以下のようにして作製することができる。

まず、内部電極2を構成する金属粉末として、焼成後に内部電極2に空隙ができるように、融点の異なる2種類以上の材料を用いる。この際、目的に応じて金属材料として合金を用いることもできる。

そして、内部電極2を構成する金属粉末中、最も融点が高い金属の融点以上で、最も融点が高い金属の融点以下の温度で仮焼する。このような温度で仮焼すると、内部電極2を構成する金属粉末中、その融点以上となって溶けた金属又は合金が毛管現象により、溶けていない金属の隙間に移動し、溶けた金属のあった場所に空隙が形成される。この方法では、内部電極2を構成する2種以上の金属粉末の混合割合、及び温度を調整することにより、内部電極2の空隙率を所望の割合に設定できる。

。

尚、内部電極2の空隙は、例えば、内部電極2を形成するために用いる導電性ペーストを調整する際に金属粉末間にできる僅かな隙間、または導電性ペーストに含まれるバインダーが焼失した後に生じた隙間等を利用して形成してもよい。

[0145] また、内部電極2を構成する材料と濡れ性の悪い物質を内部電極用の導電性ペーストに添加したり、内部電極用導電性ペーストが印刷される圧電体グリーンシートの表面に内部電極2を構成する材料と濡れ性の悪い物質をコートすることで内部電極2中に空隙を形成することもできる。ここで、内部電極2を構成する材料と濡れ性の悪い材料として、例えば、BNが挙げられる。

[0146] さらに、本実施の形態1〜3では、図4に示すように、外部電極4の外面に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板7bが埋設された導電性接着剤7aからなる導電性補助部材7を形成してもよい。この場合、外部電極4の外面に導電性補助部材7を設けることによりアクチュエータに大電流を投入し、高速で駆動させる場合においても、大電流を導電性補助部材7に流すことができ、外部電極4に流れる電流を低減できる。このことから、外部電極4が局所発熱を起こし断線することを防ぐことができ、耐久性を大幅に向上させることができる。さらには、導電性接着剤7a中に金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板7bを埋設すると、導電性接着剤7aにクラックが生じるのを防ぐことができる。

また、外部電極4の外面にメッシュ若しくはメッシュ状の金属板を使用しない場合には、積層体10の伸縮による応力が外部電極4に直接作用することにより、駆動中の疲労によって外部電極4が積層体10の側面から剥離しやすくなる可能性がある。

[0147] 金属のメッシュとは金属線を編み込んだものであり、メッシュ状の金属板とは、金属板に孔を形成してメッシュ状にしたものをいう。

[0148] ここで、導電性接着剤が導電性粒子を分散させたポリイミド樹脂からなることが望ましい。これは、ポリイミド樹脂を使用することにより、積層体10を高温下で駆動させる際にも、比較的高い耐熱性を有するポリイミド樹脂を使用することによって、導電性接着剤が高い接着強度を維持しやすい。

また、前記導電性補助部材7を構成する導電性接着剤7aは比抵抗の低い銀粉末

を分散させたポリイミド樹脂からなることがさらに望ましい。これは、導電性粒子に比較的抵抗値の低い銀粉末を使用することによって、導電性接着剤における局所発熱を抑制しやすいからである。

さらに、前記導電性粒子はフレーク状や針状などの非球形の粒子であることが望ましい。これは、導電性粒子の形状をフレーク状や針状などの非球形の粒子とすることにより、該導電性粒子間の絡み合いを強固にすることができ、該導電性接着剤7aのせん断強度をより高めることができるためである。

[0149] 実施の形態4.

図5は、本発明に係る実施の形態4の噴射装置を示すもので、本発明に係る圧電アクチュエータを使用して構成されている。図5において符号31は収納容器を示している。この収納容器31の一端には噴射孔33が設けられ、また収納容器31内には、噴射孔33を開閉することができるニードルバルブ35が収容されている。

[0150] 噴射孔33には燃料通路37が連通可能に設けられ、この燃料通路37は外部の燃料供給源に連結され、燃料通路37に常時一定の高圧で燃料が供給されている。従って、ニードルバルブ35が噴射孔33を開放すると、燃料通路37に供給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の図示しない燃料室内に噴出されるように形成されている。

[0151] また、ニードルバルブ35の上端部は直径が大きくなっており、収納容器31に形成されたシリンダ39と摺動可能なピストン41となっている。そして、収納容器31内には、上記した圧電アクチュエータ43が収納されている。

ここで、圧電アクチュエータ43は、本発明に係る圧電アクチュエータである。

[0152] このような噴射装置では、圧電アクチュエータ43が電圧を印加されて伸長すると、ピストン41が押圧され、ニードルバルブ35が噴射孔33を閉塞し、燃料の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ43が収縮し、皿バネ45がピストン41を押し返し、噴射孔33が燃料通路37と連通して燃料の噴射が行われるようになっている。

このような噴射装置では、実施の形態1〜3で説明したように、積層型圧電素子において外部電極と内部電極との断線を抑制でき、耐久性を大幅に向上できるため、

噴射装置の耐久性をも向上できる。

実施例 1

[0153] 実施例1では、図1の積層型圧電素子を以下のように構成した。異なる内部電極材料組成からなる積層型圧電素子を用いて、種々の変位特性を有する積層型圧電素子の耐久特性を調べた。

まず、柱状積層体を作製した。圧電体は厚み $150\mu\text{m}$ のチタン酸ジルコン酸鉛($\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$)、で形成し、内部電極は厚み $3\mu\text{m}$ にて形成し、圧電体及び内部電極の各々の積層数は300層とした。なお、焼成温度は 1000°C とした。

[0154] その後、ダイシング装置により柱状積層体の側面の内部電極の端部に一層おきに深さ $50\mu\text{m}$ 、幅 $50\mu\text{m}$ の溝を形成した。

次に、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のフレーク状の銀粉末を90体積%と、残部が平均粒径 $2\mu\text{m}$ のケイ素を主成分とする軟化点が 640°C の非晶質のガラス粉末10体積%との混合物に、バインダーを銀粉末とガラス粉末の合計重量100質量部に対して8質量部添加し、十分に混合して銀ガラス導電性ペーストを作製した。このようにして作製した銀ガラス導電性ペーストを離型フィルム上にスクリーン印刷によって形成し、乾燥後、離型フィルムより剥がして、銀ガラス導電性ペーストのシートを得た。このシートの生密度をアルキメデス法にて測定したところ、 $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

[0155] 次に、前記銀ガラスペーストのシートを柱状積層体の外部電極面に転写し、 650°C で30分焼き付けを行い、3次元網目構造をなす多孔質導電体からなる外部電極を形成した。なお、この時の外部電極の空隙率は、外部電極の断面写真を画像解析装置を用いて測定したところ40%であった。

その後、外部電極にリード線を接続し、正極及び負極の外部電極にリード線を介して $3\text{kV}/\text{mm}$ の直流電界を15分間印加して分極処理を行い、図1に示すような積層型圧電素子を作製した。

[0156] 得られた積層型圧電素子に 170V の直流電圧を印加した結果、積層方向に $45\mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、この積層型圧電素子に室温で $0\sim+170\text{V}$ の交流電圧を 150Hz の周波数にて印加し駆動試験を行った。

内部電極金属組成を変えて、積層型圧電素子が、駆動回数 1×10^9 回に達した時

の積層型圧電素子変位量をそれぞれ測定して、連続駆動を開始する前の積層型圧電素子初期状態の変位量と比較して、変位量の変化率と積層型圧電素子の劣化の度合いを算出した。結果は表1に示すとおりである。

[0157] 表1

表1-1

N o	P d (重量%)	P t (重量%)	A g (重量%)	C u (重量%)
* 1	0	0	1 0 0	0
2	0 . 0 0 1	0	9 9 . 9 9 9	0
3	0 . 0 1	0	9 9 . 9 9	0
4	0 . 1	0	9 9 . 9	0
5	0 . 5	0	9 9 . 5	0
6	1	0	9 9	0
7	2	0	9 8	0
8	4	1	9 5	0
9	5	0	9 5	0
1 0	8	0	9 2	0
1 1	9	0	9 1	0
1 2	9 . 5	0	9 0 . 5	0
1 3	1 0	0	9 0	0
1 4	1 5	0	8 5	0
1 5	0 . 0 0 1	0	0	9 9 . 9 9 9
* 1 6	2 0	0	8 0	0
* 1 7	3 0	0	7 0	0
* 1 8	1 0 0	0	0	0

ここで、表1-1における、Pd, Pt, Ag, Cuと表示した欄は、内部電極の金属成分中におけるPd, Pt, Ag, Cuの含有量を示している。

[0158] 表1-2

No	1×10 ⁹ 駆動後の変位量の変化率 (%)
* 1	マイグレーションで破壊
2	0.7
3	0.7
4	0.4
5	0.2
6	0.2
7	0
8	0
9	0
10	0
11	0.2
12	0.2
13	0.4
14	0.7
15	0.2
* 16	0.9
* 17	0.9
* 18	0.9

[0159] 表1-1, 1-2より、内部電極を銀100%にした場合(No. 1)は、シルバーマイグレーションにより積層型圧電素子は破損して連続駆動が不可能となるが、内部電極中の金属組成物がVIII族金属(Pd、Pt)の含有量をM1(重量%)、Ib族金属(Ag、Cu)の含有量をM2(重量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足する金属組成物(No. 2-15)を主成分とすることで、装置が誤作動することなく、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができた。特に積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、M1は、0.1重量%以上10以下(No. 4-13)が好ましい結果となり、より高い耐久性を必要とする場合は0.5以上9.5以下(No. 5-12)がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は2%以上8以下(No. 7-10)がさらに好ましい結果が得られた。同様に、特に積層型圧電素子の耐久性を向上させるという点では、M2は、90以上99.9以下が好ましい結果となり、より高い耐久性を必要とする場合は90.5以上99.5以下がより好ましい。また、さらに高い耐久性を求める場合は92以上98以下がさらに好ましい結果が得られた。

実施例 2

[0160] 実施例2として、実施例1で作製した素子(素子No. 15を除く)について、外部電極間に直流電圧10Vを印加して素子抵抗を測定した。その結果を、表2に示す。尚、素子抵抗を測定するために印加する電圧は、1〜100Vの間の任意の電圧で測定が可能である。

[0161] 表2

N o	素子抵抗 (Ω)	規格化した素子抵抗
* 1	2.4×10^8	1.0
2	3.0×10^8	1.3
3	3.1×10^8	1.3
4	3.4×10^8	1.4
5	4.0×10^8	1.7
6	5.0×10^8	2.1
7	5.7×10^8	2.4
8	5.6×10^8	3.6
9	1.0×10^9	4.2
10	1.45×10^9	6.0
11	1.58×10^9	6.6
12	1.65×10^9	6.9
13	1.72×10^9	7.2
14	2.3×10^9	9.6
* 16	2.88×10^9	12.0
* 17	4.6×10^9	19.2
* 18	2.4×10^9	10.0

表2における規格化した素子抵抗は、銀100%で内部電極を形成したときの素子抵抗を基準にして(1として)規格化した。

[0162] 同表より、素子抵抗 ρ を $\rho_{Ag} < \rho < \rho_{Pd}$ とすることで、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができ、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができた。

実施例 3

[0163] 実施例3として、実施例1の試料(素子No. 15を除く)について、内部電極導電率を評価した。その結果を表3に示す。

[0164] 表3

N o	内部電極導電率 ($S \cdot cm^{-1}$)	規格化した 内部電極導電率
* 1	6 0 0 0 0 0	1 . 0 0
2	4 7 5 0 0 0	0 . 7 6
3	4 5 5 0 0 0	0 . 7 6
4	4 1 5 0 0 0	0 . 6 9
5	3 6 0 0 0 0	0 . 6 0
6	2 9 0 0 0 0	0 . 4 8
7	2 5 0 0 0 0	0 . 4 2
8	1 7 0 0 0 0	0 . 2 8
9	1 4 0 0 0 0	0 . 2 4
1 0	1 0 0 0 0 0	0 . 1 7
1 1	9 0 0 0 0 0	0 . 1 5
1 2	8 6 0 0 0 0	0 . 1 4
1 3	8 3 5 0 0 0	0 . 1 4
1 4	6 2 5 0 0 0	0 . 1 0
* 1 6	5 0 0 0 0 0	0 . 0 8
* 1 7	3 1 0 0 0 0	0 . 0 5
* 1 8	6 1 0 0 0 0	0 . 1 0

[0165] 同表より、内部電極導電率 σ を $\sigma_{Pd} < \sigma < \sigma_{Ag}$ とすることで、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができ、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができた。

実施例 4

[0166] 実施例4として、実施例1の試料(素子No. 15を除く)について、内部電極における粒径を評価した。その結果を表4に示す。

尚、表4には、内部電極において粒径が $1 \mu m$ 以上のものの割合を示した。

[0167] 表4

N o	内部電極における粒径 1 μ m 以上の粒子の体積 %
* 1	7 0
2	8 0
3	8 0
4	8 5
5	9 0
6	9 0
7	9 5
8	9 5
9	9 5
1 0	9 5
1 1	9 0
1 2	9 0
1 3	8 5
1 4	8 0
* 1 6	7 0
* 1 7	7 0
* 1 8	7 0

[0168] 同表より、前記内部電極を構成する金属組成物成分からなる結晶粒子の最大径が 1μ m 以上であるものが80体積%以上存在することで、連続駆動させても、内部電極部の発熱を抑制することができ、圧電アクチュエータ変位量を安定化することができるので、耐久性に優れた高信頼性の圧電アクチュエータを提供することができた。

なお、本発明は、上記実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更を行うことは何等差し支えない。

実施例 5

[0169] 実施例5として、本発明の積層型圧電素子を以下のようにして作製した。

まず、PZTを主成分とする圧電セラミックスの仮焼粉末、バインダー、及び可塑剤を混合したスラリーを作製し、ドクターブレード法で厚み 150μ m の圧電体1になるセラミックグリーンシートを作製した。

このグリーンシートの片面に、銀の重量比率X(%)が85～95重量%になるようにパラジウムを混合させた銀-パラジウム合金にバインダーを加えた導電性ペーストをスクリーン印刷法により 3μ m 厚みで形成し、前記セラミックグリーンシートを300枚積層し、 $980 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ で焼成して図1の積層体10を得た。

[0170] 次に、図3Aに示すように、ダイシング装置により積層体10側面の内部電極2の端部に一層おきに深さ $50\mu\text{m}$ 、幅 $50\mu\text{m}$ の溝を形成した。

次に、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のフレーク状の銀粉末を銀の重量比率 $Y(\%)$ が84〜97重量%になるように平均粒径 $2\mu\text{m}$ のケイ素を主成分とする軟化点が 640°C の非晶質のガラス粉末を混合させ、さらに、銀粉末とガラス粉末の合計重量100重量部に対して8重量部のバインダーを添加し、混合して銀ガラス導電性ペーストを作製した。このように作製した銀ガラスペーストを離型フィルム上にスクリーン印刷によって形成し、乾燥後、離型フィルムより剥がして、銀ガラス導電性ペーストのシートを得た後に、前記銀ガラス導電ペーストのシートを積層体10の対向する一対の側面に転写し、 650°C で30分焼き付けを行い、外部電極4を形成した。

[0171] また、内部電極2と外部電極4の接合部には、内部電極2中の銀-パラジウム合金と外部電極4中の銀ガラス導電性ペースト中の銀が互いに拡散したネック部4bが形成されており、このネック部4bをEPMAにより分析を行ったところ、内部電極2からパラジウムが拡散していることが確認された。

[0172] また、上記で形成された外部電極4の空隙率は、外部電極4の断面写真により空隙率は40%であった。さらに、外部電極4の断面写真により測定したところ、外部電極4と積層体10側面の接合部分は、約50%であった。また、外部電極4の圧電体側表面層部には銀ガラス導電性ペースト中のガラス成分が偏在したガラスリッチ層が形成されていた。

その後、外部電極にリード線を接続し、正極及び負極の外部電極にリード線を介して 3kV/mm の直流電界を15分間印加して分極処理を行い、図1に示すような積層型圧電アクチュエータを作製した。

[0173] 上記の製法を用いて作製された本発明の積層型圧電アクチュエータにおいて、内部電極2導電材中の銀重量比率 $X(\%)$ と外部電極中の銀重量比率 $Y(\%)$ を $X \geq 85$ の範囲で形成し、 X/Y の値と積層型圧電アクチュエータの駆動との関連を検証した。

また、比較例として、上記の X/Y の値を $X/Y < 0.9$ 、または $X/Y > 1.1$ の範囲で形成した試料を作製した。

[0174] 上記のようにして得られた積層型圧電アクチュエータに対して、185Vの直流電圧を印加したところ、すべての積層型圧電アクチュエータにおいて、積層方向に $49\mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、これらの積層型圧電アクチュエータを室温で $0\sim+185\text{V}$ の交流電界を150Hzの周波数で印加して 2×10^8 サイクルまで駆動試験を行った。結果は表5に示す通りである。

[0175] 表5

試料番号	内部電極中の銀重量比率X	外部電極中の銀重量比率Y	X/Y値	評価結果（ 2×10^8 サイクル後）
19	95	97	0.98	異常なし
20	95	86.5	1.1	異常なし
21	88	97.5	0.9	異常なし
*22	85	97	0.88	変位量が低下
*23	95	84	1.13	変位量が低下

[0176] この表5から、比較例である試料番号22は、X/Yの値が0.9未満であったために、内部電極2中の銀の量が外部電極4に対して相対的に少なくなり、また、内部電極2中の銀の量が少なくなることで内部電極2の融点が高くなったので、内部電極2と外部電極4の間で銀の相互拡散が少なくなり、これによって、ネック部4bの強度が低下したために、積層型圧電アクチュエータを高速で連続駆動させた場合に、ネック部4bが積層体10の伸縮によって生じる応力で断線し、一部の圧電体1に電圧が供給されなくなったため、駆動サイクルが増加するにつれて積層体10の変位量が低下するので、積層型圧電アクチュエータとしての耐久性が低下した。

[0177] また、比較例である試料番号23は、X/Yの値が1.1を超えたために、外部電極4中の銀の量が内部電極2導電材中の銀の量に対して相対的に少なくなり、内部電極2と外部電極4間で銀の相互拡散が少なくなり、これによって上記と同様に、ネック部4bが積層体10の伸縮によって生じる応力で断線し、一部の圧電体1に電圧が供給されなくなったため、駆動サイクルが増加するにつれて積層体10の変位量が低下するので、積層型圧電アクチュエータとしての耐久性が低下した。

[0178] これらに対して、本発明の実施例である試料番号19～21では、 $X\geq 85$ において $0.9\leq X/Y\leq 1.1$ の範囲内で形成された積層型圧電アクチュエータであったために、内部電極2と外部電極4間で銀の相互拡散が促進され、内部電極2と外部電極4の

接合が強固になったために、 2×10^8 サイクル後も $49 \mu\text{m}$ の変位量が得られ、また、 2×10^8 サイクル後外部電極4にスパークや断線等の異常が生じることなく、積層型圧電アクチュエータとして優れた耐久性を有した。

実施例 6

[0179] 実施例6では、銀-パラジウム合金に圧電セラミックスの仮焼粉末を加えた導電性ペーストで形成された内部電極2を用いて作製された積層型圧電アクチュエータにおいて、導電材と圧電材を有する内部電極2の銀の重量比率をZ(%)として、外部電極4中の銀重量比率Y(%)と内部電極2中の銀重量比率Z(%)で積層型アクチュエータを形成し、Z/Yの値と積層型圧電アクチュエータの駆動との関連を検証した。製造方法は、実施例5と同様である。

[0180] 上記のようにして得られた積層型圧電アクチュエータに対して、185Vの直流電圧を印加したところ、すべての試料において積層方向に $49 \mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、これらの積層型圧電アクチュエータに対して、室温で0〜+185Vの交流電界を150Hzの周波数で印加して 5×10^8 サイクルまで駆動試験を行った。結果は表6に示す通りである。

[0181] 表6

試料 番号	内部電極中の 銀重量比率Z	外部電極中の 銀重量比率Y	Z / Y 値	評価結果 (5×10^8 サイクル後)
24	80	97	0.82	異常なし
25	86.5	86.8	1	異常なし
26	68.5	97.5	0.7	異常なし
27	90	84	1.07	変位量が低下
28	63	96	0.66	初期より変位量が低下

[0182] この表6から、試料番号27はZ/Yの値が1.0よりも大きいため、内部電極2中の圧電材が少なくなり、内部電極2と圧電体1の界面の密着強度が弱くなるので、駆動中に内部電極2と圧電体1の一部で剥離が生じ、一部の圧電体1に電圧を供給できなくなり、変位量が低下した。

また、試料番号28はZ/Yの値が0.7より小さいために、内部電極2中の銀の量が少なくなり、外部電極4と比較して内部電極2の抵抗値が高くなるので、高周波数で連続駆動させた場合にその高い抵抗値による電圧降下により圧電体1に十分な電圧

を供給できなくなり、変位量が低下した。

これに対して、試料番号24〜26では、 5×10^8 サイクル後も $49 \mu\text{m}$ の変位量が得られ、内部電極2と外部電極4との接点部の断線等の異常は生じなかった。

実施例 7

[0183] 本発明の積層型圧電素子からなる積層型圧電アクチュエータを以下のようにして作製した。

まず、実施例5と同様にして、図1の積層体10を作製し、図3Aに示すように、ダイシング装置により積層体10側面の内部電極2の端部に一層おきに深さ $50 \mu\text{m}$ 、幅 $50 \mu\text{m}$ の溝を形成した。

[0184] 次に、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の銀粉末を80〜99.5重量%に、酸化鉛若しくは酸化ビスマスの少なくとも1種を含む平均粒径 $2 \mu\text{m}$ のガラス粉末を混合させ、さらに、バインダーを添加して、下層用銀ガラスペーストを作製した。同様に、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の銀粉末にバインダーを添加して上層用銀ガラスペーストを作製した。

[0185] 次に、離型フィルム上に下層用銀ガラスペーストをスクリーン印刷により $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の厚みで印刷を行い、乾燥後、その上に上層用銀ガラスペーストをスクリーン印刷により $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の厚みで印刷を行った。前記ペーストを乾燥した後、離型フィルムより剥がして、ペーストシートを得た。その後、前記ペーストシートを積層体10側面の対向する一対の側面に下層用銀ガラスペーストが積層体10表層側になるよう転写紙、 800°C で30分焼き付けを行い、外部電極4を形成した。なお、このときの、式1のYを時間(分)で積分した値は、3240であった。

[0186] 内部電極2を図2Bに示す線Xに沿ってEPMAにより元素の定量分析を行ったところ、外部電極4への接続部 $50 \mu\text{m}$ 手前から外部電極4への接続部に向けて、図5に示すように内部電極2導電材中の銀比率が徐々に増加していた。

また、内部電極2と外部電極4の接合部には、内部電極2中の銀-パラジウム合金と外部電極4中の銀が互いに拡散したネック部4bが形成されており、このネック部4bをEPMAにより分析を行ったところ、内部電極2からパラジウムが拡散していることが確認された。

[0187] また、外部電極4の圧電体側表層部にはガラス成分が偏在したガラスリッチ層が形

成されていた。さらに、外部電極4に含まれるガラス成分は実質的に積層体10表層側の60%以下に存在していた。

その後、外部電極にリード線を接続し、正極及び負極の外部電極にリード線を介して3kV/mmの直流電界を15分間印加して分極処理を行い、図1に示すような積層型圧電アクチュエータを作製した。

実施例 8

[0188] 実施例8では、外部電極4を形成する導電性ペーストの種類及びその焼付け温度を変化させた以外は、実施例7と同様の製法を用いて数種の積層型圧電アクチュエータを作製した。得られた積層型圧電アクチュエータに対して、内部電極2導電材の外部電極4との接続部近傍での銀比率の、積層体10内部での銀比率に対する比を調べた。上記のようにして得られた積層型圧電アクチュエータに対して、185Vの直流電圧を印加したところ、すべての積層型圧電アクチュエータにおいて、積層方向に49 μ mの変位が得られた。さらに、これらの積層型圧電アクチュエータを室温で0～+185Vの交流電界を150Hzの周波数で印加して 2×10^8 サイクルまで駆動試験を行った。結果は表7に示す通りである。

[0189] 表7

試料番号	内部電極導電材中の銀比率		銀比率の比 (E / I)	評価結果 2 × 10 ⁸ サイクル後
	積層体内部 (I %)	外部電極接続部近傍 (E %)		
29	95	98	1.03	異常なし
30	85	95	1.12	異常なし
*31	95	95	1.00	変位量の低下

[0190] この表7から、比較例である試料番号31は、内部電極2導電材の外部電極4との接続部近傍での銀比率の、積層体10内部での銀比率に対する比が1より大きくないために、即ち、外部電極4との接続部近傍での内部電極2導電材中の銀比率が、積層体10内部での内部電極2導電材中の銀比率に比べて大きくなっていないため、内部電極2と外部電極4との接点部分の接合強度が弱いために、駆動中に一部の内部電極2と外部電極4の接点部分が剥離し、一部の圧電体1に電圧が供給されなくなり、変特性が低下してしまっている。

[0191] これに対して、本発明の実施例である試料番号29及び30は、外部電極4との接続部近傍での内部電極2導電材中の銀比率が、積層体10内部での内部電極2導電材中の銀比率に比べて大きいため、内部電極2と外部電極4との接合強度が高く、 2×10^8 サイクル後も $49 \mu\text{m}$ の変位量が得られ、また、 2×10^8 サイクル後外部電極4にスパークや断線等の異常が生じることなく、積層型圧電アクチュエータとして優れた耐久性を有した。

実施例 9

[0192] 実施例9では、外部電極4を形成する導電性ペーストの種類及びその焼付け温度を変化させて、さらに数種の積層型圧電アクチュエータを作製した。試料番号16は外部電極4の積層体10表層部にガラスリッチ層がないもの、試料番号17は外部電極4の厚みの積層体表層側の95%までガラス成分が存在しているものである。得られた積層型圧電アクチュエータに対して、185Vの直流電圧を印加したところ、すべての試料において積層方向に $49 \mu\text{m}$ の変位量が得られた。さらに、これらの積層型圧電アクチュエータに対して、室温で0ー+185Vの交流電界を150Hzの周波数で印加して 5×10^8 サイクルまで駆動試験を行った。結果は表8に示す通りである。

[0193] 表8

試料番号	ガラスリッチ層	ガラス成分の分布	評価結果 5×10^8 サイクル後
3 2	あり	6 0 % 以下	異常なし
3 3	あり	8 0 % 以下	異常なし
* 3 4	なし	6 0 % 以下	変位量低下
* 3 5	あり	9 5 % 以下	リード線脱落

[0194] この表8から、試料番号34は、外部電極4の積層体10表層部にガラスリッチ層が存在しないために、外部電極4の積層体10に対する接合強度が弱く、駆動中に外部電極4が積層体10から剥離してしまい、一部の圧電体1に電圧が供給されなくなり、変位特性が低下してしまっている。また、試料番号35は、外部電極4厚みの積層体10表層側の95%までガラス成分が存在しているため、リード線6を接続固定している半田の外部電極4に対する接合強度が弱く、駆動中にリード線6が脱落してしまっている。

これに対して、試料番号32及び33では、 5×10^8 サイクル後も $49 \mu\text{m}$ の変位量が得られ、内部電極2と外部電極4との接点部の断線等の異常は生じなかった。

産業上の利用可能性

[0195] 本発明の積層型圧電素子は、圧電トランスに利用できる。また、本発明の積層型圧電素子は、自動車用燃料噴射装置、光学装置等の精密位置決め装置や振動防止用の駆動素子等に用いられる積層型圧電アクチュエータに利用できる。さらに、本発明の積層型圧電素子を用いることにより、自動車用燃料やインクジェットプリンタのインク等の噴射装置に利用できる。

請求の範囲

- [1] 圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は前記第1の側面で前記外部電極に接続され、他方の内部電極は前記第2の側面で前記外部電極に接続された積層型圧電素子において、
前記内部電極中の金属組成物が周期律表VIII族金属およびIb族金属を主成分としており、
そのVIII族金属およびIb族金属の含有量は、前記VIII族金属の含有量をM1(重量%)、Ib族金属の含有量をM2(重量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足するように設定されたことを特徴とする積層型圧電素子。
- [2] 前記VIII族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1記載の積層型圧電素子。
- [3] 前記VIII族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上であり、Ib族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項2に記載の積層型圧電素子。
- [4] 前記Ib族金属がCuであることを特徴とする請求項2に記載の積層型圧電素子
- [5] 圧電体層と内部電極とが交互に積層されてなる積層体と、その積層体の第1の側面と第2の側面にそれぞれ形成された外部電極とを備え、隣接する内部電極の一方の内部電極は前記第1の側面で前記外部電極に接続され、他方の内部電極は前記第2の側面で前記外部電極に接続された積層型圧電素子において、
前記内部電極の抵抗が、前記内部電極中の金属組成物成分が全て銀からなるとしたときの素子抵抗 ρ_{Ag} より大きく、金属組成物成分が全てパラジウムからなるとしたときの素子抵抗 ρ_{Pd} より小さいことを特徴とする積層型圧電素子。
- [6] 前記内部電極の抵抗が、前記内部電極中の金属組成物成分が全て銀からなるとしたときの内部電極の導電率 σ_{Ag} より小さく、金属組成物成分が全てパラジウムからなるとしたときの内部電極導電率 σ_{Pd} より大きいことを特徴とする請求項1〜5のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [7] 前記内部電極を構成する金属組成物成分からなる結晶粒子の最大径が $1 \mu m$ 以上

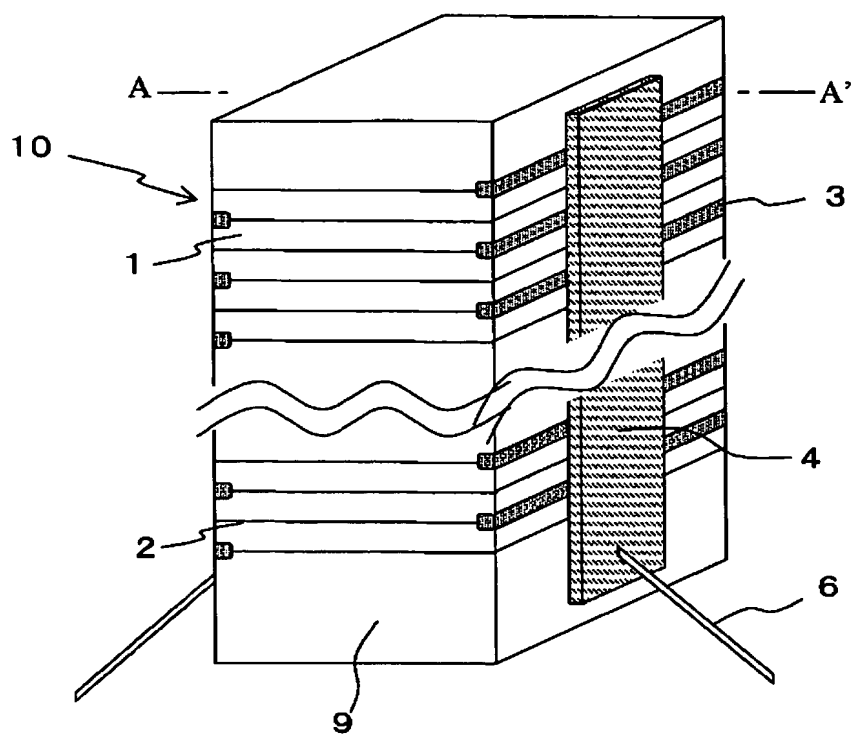
- であるものが金属組成物の80体積%以上存在することを特徴とする請求項1〜6のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [8] 前記内部電極中に金属組成物とともに無機組成物を添加したことを特徴とする請求項1〜7のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [9] 前記無機組成物が PbZrO_3 − PbTiO_3 からなるペロブスカイト型酸化物を主成分としたことを特徴とする請求項8記載の積層型圧電素子。
- [10] 前記圧電体がペロブスカイト型酸化物を主成分としたことを特徴とする請求項1〜9のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [11] 前記圧電体が PbZrO_3 − PbTiO_3 からなるペロブスカイト型酸化物を主成分としたことを特徴とする請求項10記載の積層型圧電素子。
- [12] 前記積層体の焼成温度が900℃以上1000℃以下であることを特徴とする請求項1〜11のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子
- [13] 前記内部電極中の組成のずれが焼成前後で5%以下であることを特徴とする請求項1〜12のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子
- [14] 前記外部電極が銀を主成分とする導電材とガラスからなり、
前記内部電極における、導電材全体に対する銀重量比率をX(%)とし、
前記外部電極における、導電材とガラスの総重量に対する銀の重量比率をY(%)としたとき、 $X \geq 85$ でかつ $0.9 \leq X/Y \leq 1.1$ を満足するように、前記内部電極と前記外部電極の銀比率が設定されていることを特徴とする請求項3又は5に記載の積層型圧電素子。
- [15] 前記内部電極は圧電材を含み、前記内部電極における前記圧電材を含む総重量に対する銀重量比率をZ(%)とするとき、 $0.7 \leq Z/Y \leq 1.0$ を満たすことを特徴とする請求項14記載の積層型圧電素子。
- [16] 前記外部電極が3次元網目構造をなす多孔質導電体からなることを特徴とする請求項14又は15のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [17] 前記外部電極の空隙率が30〜70体積%であることを特徴とする請求項14乃至16のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子
- [18] 前記外部電極に用いるガラスの軟化点(℃)が、前記内部電極を構成する導電材の

融点(℃)の4/5以下であることを特徴とする請求項14乃至17のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。

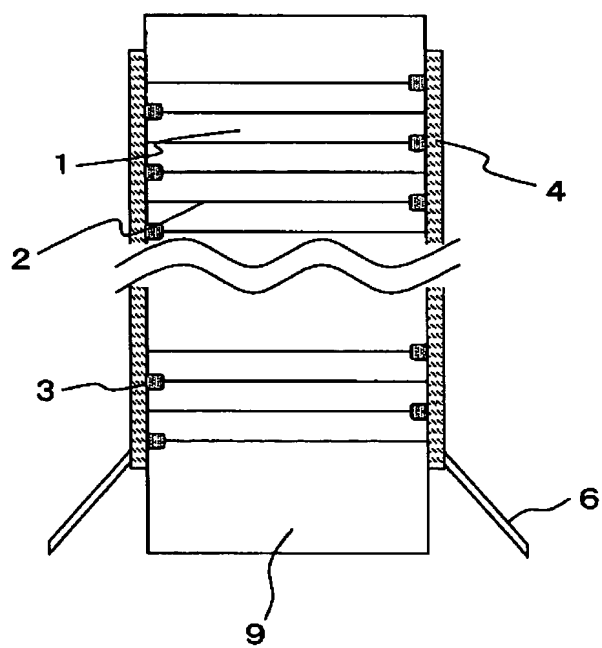
- [19] 前記外部電極を構成するガラスが非晶質であることを特徴とする請求項18記載の積層型圧電素子。
- [20] 前記外部電極の厚みが前記積層体を構成する圧電体の厚みよりも薄いことを特徴とする請求項14乃至19のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [21] 前記内部電極が銀を主成分としパラジウム若しくは白金の少なくとも1種含む導電材からなり、また前記外部電極が銀を主成分とする導電材とガラス成分からなり、上記外部電極との接続部近傍の内部電極導電材の銀比率が、積層体内部の内部電極導電材の銀比率よりも大きいことを特徴とする請求項1〜20のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [22] 前記内部電極導電材中の銀の比率が、外部電極に近づくに従い次第に大きくなることを特徴とする請求項21記載の積層型圧電素子。
- [23] 上記内部電極導電材中の銀比率が85重量%以上であることを特徴とする請求項21又は22に記載の積層型圧電素子。
- [24] 外部電極中のガラス成分が、実質的に外部電極の厚みの積層体表層側の80%以下の範囲に存在していることを特徴とする請求項21乃至23のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [25] 外部電極中のガラス成分に酸化鉛もしくは酸化ビスマスを含むことを特徴とする請求項21乃至24のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [26] 前記外部電極と前記内部電極との接合部において、前記内部電極の導電材成分が前記外部電極に拡散してネック部を形成していることを特徴とする請求項1〜25のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [27] 前記外部電極の圧電体側表層部にガラスリッチ層が形成されていることを特徴とする請求項1〜26のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [28] 前記内部電極は空隙を含み、前記内部電極の断面における全断面積に対する空隙の占める面積比が5〜70%である請求項1〜27のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。

- [29] 前記第1の側面において、前記他方の内部電極の端部と前記外部電極との間に溝が形成されてその溝に絶縁体が設けられ、前記第2の側面において、前記一方の内部電極の端部と前記外部電極との間に溝が形成されてその溝に絶縁体が設けられ、前記絶縁体は前記圧電体よりもヤング率が低いことを特徴とする請求項1〜28のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子。
- [30] 前記外部電極の外面に、金属のメッシュ若しくはメッシュ状の金属板が埋設された導電性接着剤からなる導電性補助部材が設けられていることを特徴とする請求項1〜29のうちのいずれか1つに記載の積層型圧電素子
- [31] 前記導電性接着剤が導電性粒子を分散させたポリイミド樹脂からなることを特徴とする請求項30記載の積層型圧電素子。
- [32] 前記導電性粒子が銀粉末であることを特徴とする請求項31記載の積層型圧電素子。

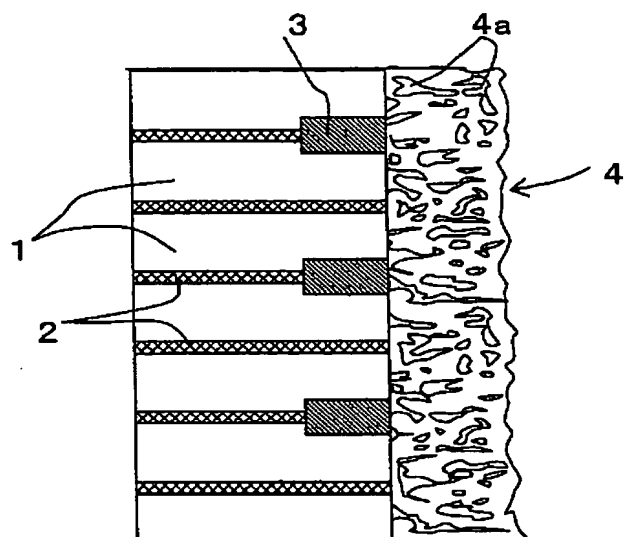
[図1A]



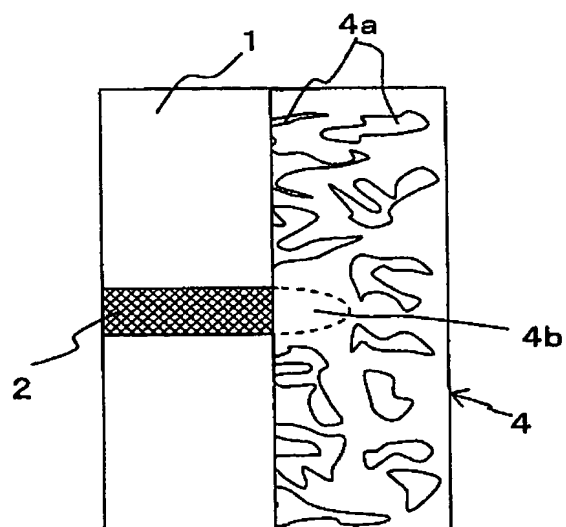
[図1B]



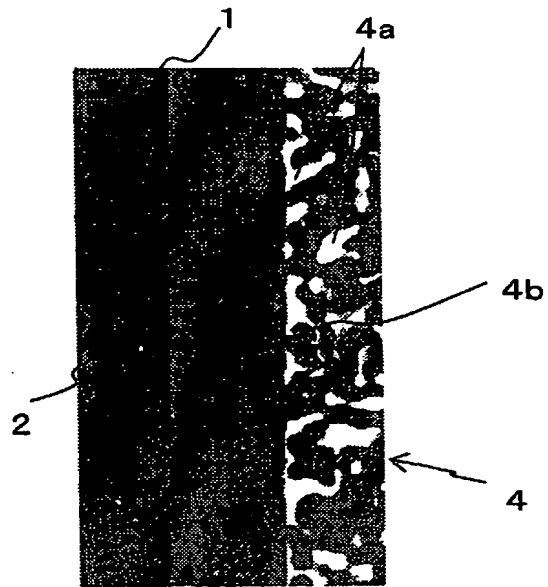
[図2A]



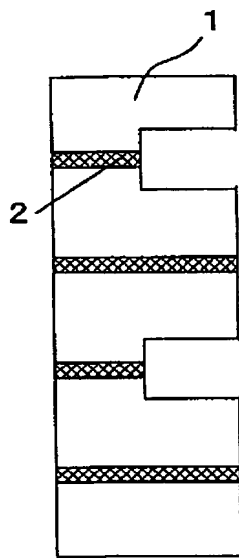
[図2B]



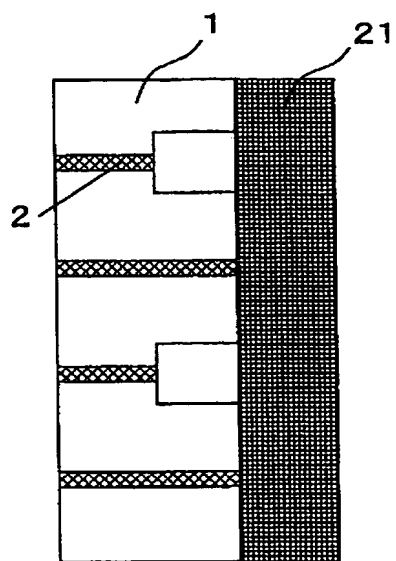
[図2C]



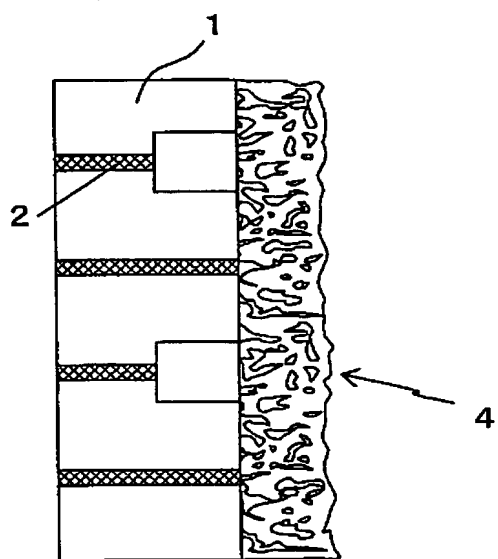
[図3A]



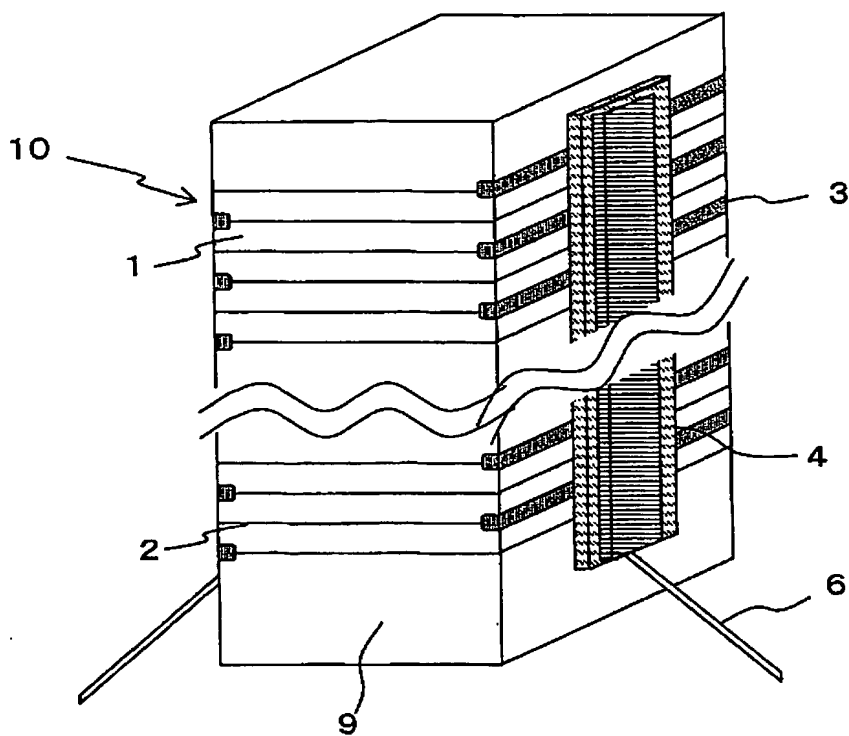
[図3B]



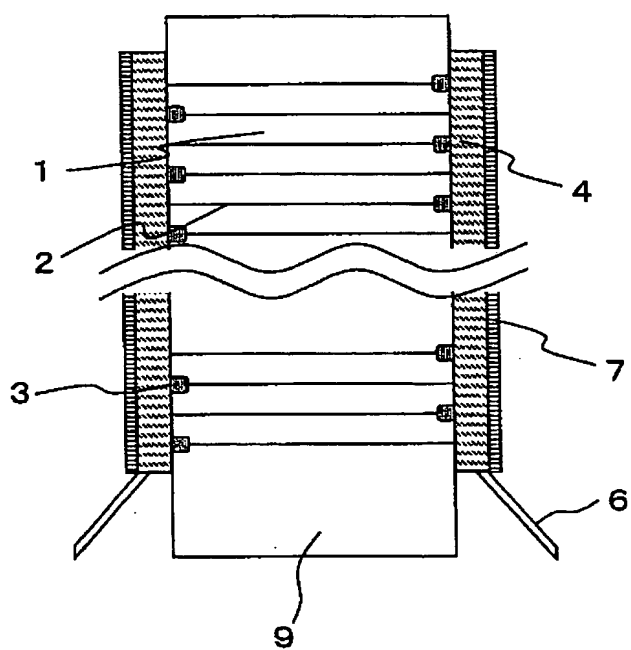
[図3C]



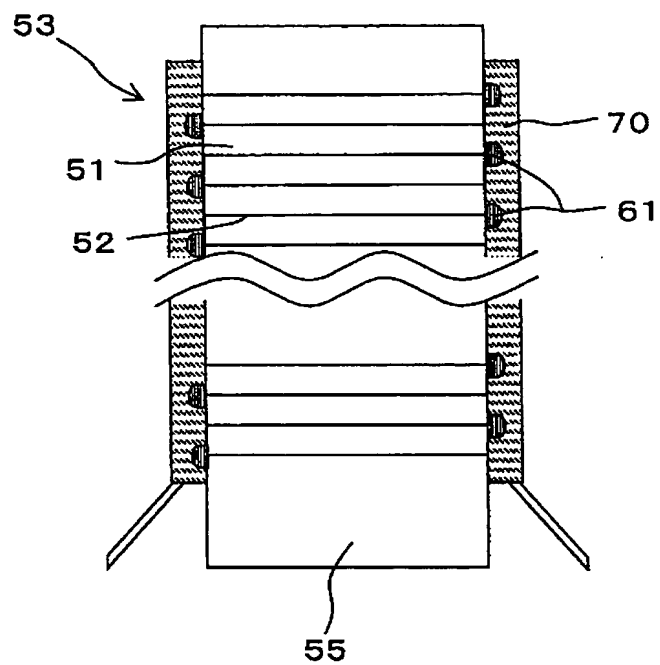
[図4A]



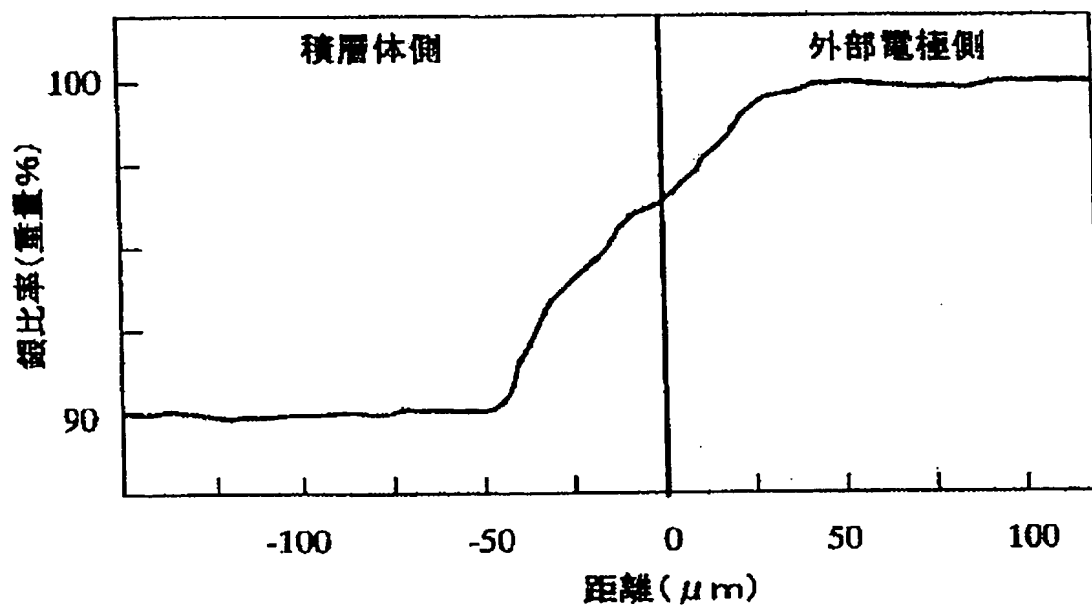
[図4B]



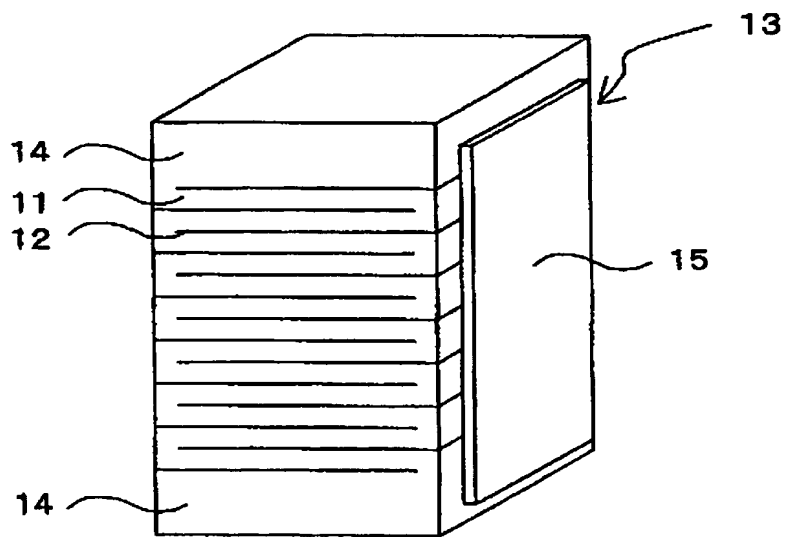
[図6]



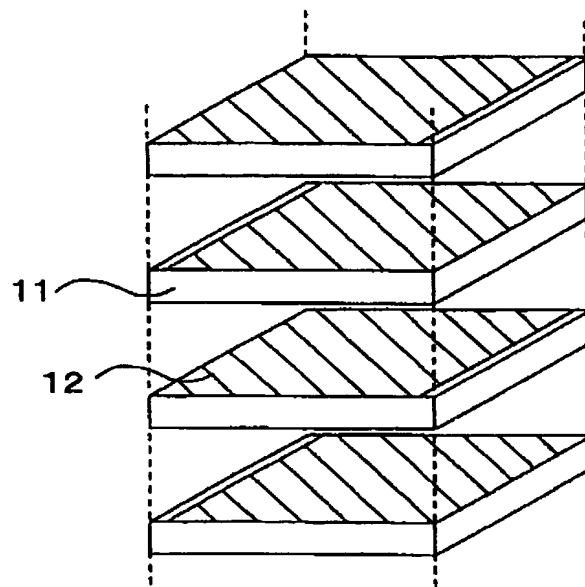
[図7]



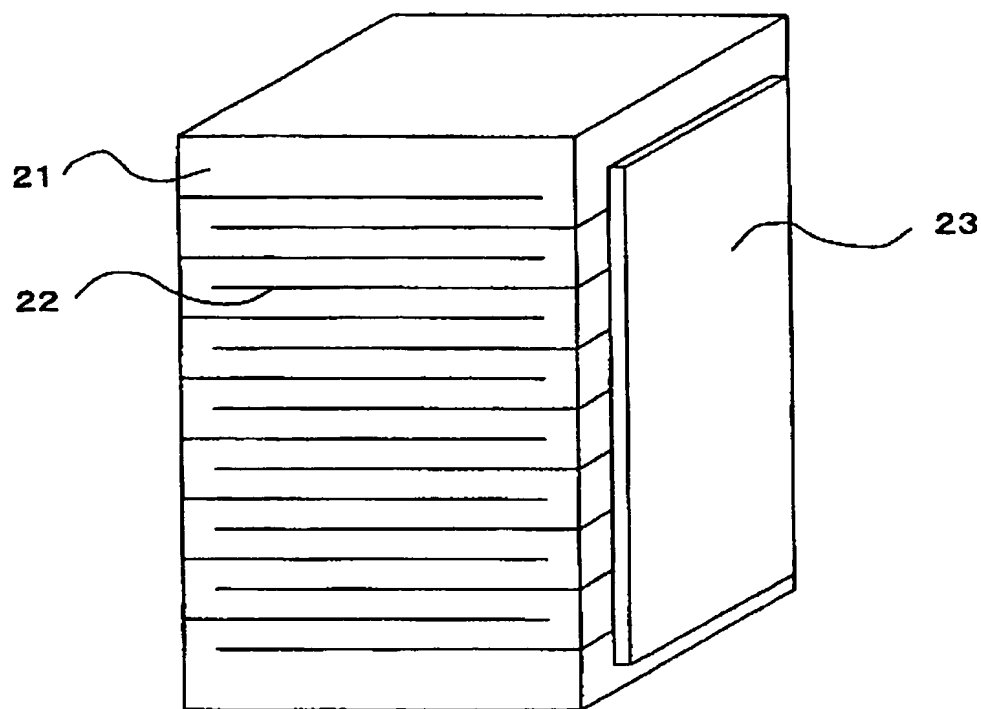
[図8A]



[図8B]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L41/083, 41/09, 41/22, F02M51/00, 51/06, H02N2/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L41/083, 41/09, 41/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched.

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-342062 A (Kyocera Corp.), 11 December, 2001 (11.12.01), Page 2, right column, line 31 to page 6, right column, line 36; Fig. 1 (Family: none)	1-15, 20, 23, 29-32
Y		16, 17, 24, 25
A		18, 19, 21, 22, 26-28
Y	JP 2000-77733 A (Hitachi, Ltd.), 14 March, 2000 (14.03.00), Page 3, right column, lines 17 to 28; Fig. 2 (Family: none)	16, 17, 24, 25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 November, 2004 (17.11.04)

Date of mailing of the international search report
07 December, 2004 (07.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L41/083, 41/09, 41/22,
F02M51/00, 51/06, H02N2/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L41/083, 41/09, 41/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-342062 A (京セラ株式会社), 2001: 12. 11, 第2頁右欄第31行-第6頁右欄第36行, 第1図 (ファミリーなし)	1-15, 20, 23, 29-32
Y		16, 17, 24, 25
A		18, 19, 21, 22, 26-28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 11. 2004

国際調査報告の発送日

07.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

國島 明弘

4M

3238

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2000-77733 A (株式会社日立製作所) , 2000.03.14 , 第3頁右欄第17行-第28行, 第2図 (ファミリーなし)	16, 17, 24, 25